
Untersuchungen zum Korrosionsverhalten und Korrosionsschutz von geschweißten Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen

Vom Fachbereich Maschinenbau an der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genemigte DISSERTATION vorgelegt von **Dipl.-Ing. Robert Breining** aus Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Christina Berger
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Uwe Reisgen
	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Tag der Einreichung:	06.12.2011
Tag der mündlichen Prüfung:	08.02.2012



Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der Technischen Universität Darmstadt und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt.

Für die Schaffung der Voraussetzung zur Durchführung meiner Arbeit und Übernahme des Referats möchte ich mich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Berger, langjährige Leiterin des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der TU Darmstadt, bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Reisgen, Leiter des Instituts für Schweißtechnik und Fügetechnik der RWTH Aachen, danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, Leiter des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der TU Darmstadt, für die Übernahme der Mitberichterstattung.

Herrn Dr.-Ing. Torsten Troßmann, Leiter des Kompetenzbereichs Oberflächentechnik, danke ich für eine langjährige, vertrauensvolle Zusammenarbeit und die fachlich-inhaltliche Betreuung. In vielen fruchtbaren Diskussionen gab er mir neue Impulse und wertvolle Anregungen. Als nicht selbstverständlich gilt für mich seine stete Bereitschaft gezielte, über das übliche Maß hinausgehende inhaltliche Hilfestellung zu geben und Freiräume zu schaffen, wenn ich diese gebraucht habe.

Insbesondere danke ich Herrn Dr.-Ing. Klaus Eppel, der mich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter zuerst als geschätzter Kollege begleitete, später als Vorgesetzter betreute und durch seine menschliche Art, wie auch fachliche Kompetenz für mich eine Vorbildfunktion einnimmt. Ich bedanke mich für viele oftmals „über den Monitor hinweg“ geführten fachliche Gespräche und inhaltliche Hilfestellungen sowie für den herzlichen, persönlichen Umgang.

Herrn Dr.-Ing. Jörg Ellermeier danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und neue inhaltliche Impulse in Bezug auf die Schweißtechnik.

Ein weiterer Dank gilt meinen Kollegen des Kompetenzbereichs Oberflächentechnik, die mir durch ihre kollegiale Unterstützung in einem angenehmen, freundschaftlichen Arbeitsumfeld zur Seite standen.

Nicht vergessen möchte ich die studentischen Hilfwissenschaftler, die mich durch Ihre Tätigkeiten im Arbeitsalltag und in Bezug auf diese Arbeit unterstützt haben (Alexander Frohm, Martin Eberlein, Mathis Kruse, Sebastian Werner, Steffen Haßlinger, Steven Kaluza).

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich zu jederzeit unterstützt und meine Ausbildung stets gefördert haben. Sie legten den Grundstein für meinen Werdegang und die Erreichung meine beruflichen Ziele.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Simone, die mir in jeder Lebenslage Halt und Kraft gegeben hat. Durch Ihre Unterstützung und Nachsicht wurde mir die Umsetzung meiner Arbeit in dieser Form erst ermöglicht.

Ein wesentlicher Teil der in dieser Arbeit dargestellten Forschungsergebnisse wurde im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens erarbeitet. Das Forschungsvorhaben 16018 der Forschungsvereinigung Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (GfKORR) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dem Bundesministerium, der AiF und der GfKORR sei für die Förderung und finanzielle Unterstützung gedankt.

Ich bedanke mich bei den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die aktive Mitarbeit und für die finanzielle und materielle Unterstützung des Vorhabens, insbesondere bei den Herren Dr. Burkhard Enders, Leit Oberflächentechnik und Dipl.-Ing. Thomas Wendel, Chemetall GmbH. Ferner danke ich Herrn Dr. Dietrich Wieser, Leiter des GfKORR-Arbeitskreises „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ für die auch über die Projektlaufzeit hinaus gute Kooperation.

Ein Dank gilt auch meinen Projektpartnern am ISF der RWTH Aachen, Herrn Dr.-Ing. Simon Olschok, Herrn Dipl.-Ing. Alexander Backhaus und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Christian Otten für die stets gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	2
1.3	Zielsetzung	3
2	Stand der Technik	5
2.1	Leichtbau durch Werkstoffe und Bauweisen	5
2.2	Anwendungen und zukünftige Potenziale für Aluminium- und Magnesiumlegierungen.....	6
2.3	Schmelzmetallurgisches Fügen von Aluminium- und Magnesiumlegierungen.....	7
2.4	Korrosionsverhalten von Aluminium- und Magnesiumlegierungen und der geschweißten Verbindung.....	9
2.5	Oberflächenbehandlung und Korrosionsschutz von Aluminium- und Magnesiumlegierungen durch organische Lacke	12
2.6	Methoden zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften metallischer Werkstoffe	15
2.6.1	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen	17
2.6.2	Korrosionsprüfungen.....	20
2.7	Zusammenfassung Stand der Technik.....	22
3	Experimentelles.....	25
3.1	Untersuchte Werkstoffe.....	25
3.1.1	Werkstoffzusammensetzung – chemische Elementanalyse	25
3.1.2	Dokumentation des Oberflächenzustands	26
3.1.3	Gefügeausbildung	27
3.2	Herstellung einer thermisch gefügten Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen.....	29
3.3	Oberflächenbehandlung – Reinigung und Haftgrundvermittlung anhand kommerziell verfügbarer Prozesse und Prozesschemikalien	32
3.4	Organische Beschichtung – großserientechnisch applizierter kataphoretischer Tauchlack (KTL)	34
3.4.1	Optische Begutachtung der kataphoretisch tauchlackierten Werkstoffproben	35
3.4.2	Schichtdickenbestimmung anhand Wirbelstromverfahren und Metallografie.....	37
3.4.3	Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409	39
3.5	Charakterisierung des Korrosionsverhaltens der untersuchten Werkstoffe	40
3.5.1	Elektrochemische Untersuchungen	41
3.5.1.1	Aufbau und Durchführung der elektrochemischen Versuche.....	41

3.5.1.2	Elektrolytauswahl	43
3.5.1.3	Durchführung zyklischer potenziodynamischer Polarisationsversuche	44
3.5.1.4	Untersuchungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Bewertung der Ergebnisse durch physikochemische Interpretation.....	46
3.5.2	Korrosionsprüfungen.....	50
3.5.2.1	Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415.....	50
3.5.2.2	Verschärfte Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414.....	51
4	Ergebnisse und Bewertung der Einzeluntersuchungen.....	53
4.1	Entwicklung einer geeigneten Messmethodik zur elektrochemischen Untersuchung des Kurzzeitdegradationsverhaltens von organischen Lackschichten auf Leichtmetallsubstraten	53
4.2	Untersuchung zur Auswirkung einer Variation charakteristischer Parameter bei der Messung mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie.....	55
4.2.1	Variation der exponierten Fläche und Auswirkung des Messsystems.....	56
4.2.2	Variation der Spannungsamplitude.....	59
4.2.3	Variation der Elektrolytkonzentration	62
4.3	Elektrochemische Untersuchungen zur Charakterisierung des Systemverhaltens der metallischen unbehandelten und der beschichteten Werkstoffe in chloridhaltigen Elektrolyten	65
4.3.1	Korrosionseigenschaften und Kurzzeitverhalten der unbehandelten Werkstoffe	65
4.3.1.1	Zyklische potenziodynamische Polarisationsversuche	65
4.3.1.2	Wiederholte Elektrochemische Impedanzspektroskopie und physikochemische Interpretation	69
4.3.2	Untersuchung der galvanischen Elementbildung durch die schmelzmetallurgisch gefügte Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen anhand orts aufgelöster elektrochemischer Messungen.....	73
4.3.3	Korrosionseigenschaften und Degradationsverhalten der beschichteten Werkstoffe	77
4.3.3.1	Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens der beschichteten Werkstoffe	77
4.3.3.2	Degradation infolge Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415.....	84
4.4	Untersuchung der Degradation beschichteter Werkstoffe in der Korrosionsprüfung	89
4.4.1	Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415.....	89
4.4.2	Verschärfte Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414.....	95

5	Zusammenfassende Bewertung und Diskussion der Ergebnisse.....	101
5.1	Methodenentwicklung zur Untersuchung beschichteter Versuchsbleche aus Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie	103
5.2	Charakterisierung des Korrosionsverhaltens der unbeschichteten Werkstoffe	105
5.2.1	Nicht geschweißte Grundwerkstoffe	106
5.2.2	Schmelzgeschweißte Mischverbindung	106
5.3	Charakterisierung des Kurzzeit- und Langzeitdegradationsverhaltens der kataphoretisch beschichteten Werkstoffe infolge korrosiver Beanspruchung.....	108
5.3.1	Nicht geschweißte Grundwerkstoffe	109
5.3.2	Schmelzgeschweißte Mischverbindung	113
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	117
	Bildverzeichnis	123
	Tabellenverzeichnis.....	132
	Abkürzungsverzeichnis	134
	Literaturverzeichnis	137
	Anhang A Ergänzende Ergebnisdarstellung	142

1.1 Einleitung

Die Attraktivität des Einsatzes von Leichtmetallen als Konstruktionswerkstoffe, wie Legierungen der Werkstoffe Aluminium und Magnesium, leitet sich neben der hohen Rohstoffverfügbarkeit und der guten Rezyklierbarkeit aus der spezifischen Festigkeit bzw. Steifigkeit ab, die gleichwertig oder besser ist als die anderer metallischer Konstruktionswerkstoffe [1]. Durch diese kann, in Verbindung mit konstruktiven Maßnahmen, ein hohes werkstoffliches Leichtbaupotenzial an Bauteilen umgesetzt werden. Besonders interessant ist dies hinsichtlich der Reduzierung bewegter Massen im Sinne möglicher Einsparungen von Energie- und Rohstoffressourcen im Automobil-, Luftfahrt- oder Raumfahrtsektor.

Die konsequente Verfolgung der Leichtbaustrategie, aber auch in Hinblick auf Funktions-trennung und -integration, Steigerung der Materialeffizienz sowie Senkung der Entwicklungs- und Produktionskosten, gewinnen Werkstoffverbunde und Multimaterial-Konstruktionen zunehmend an Bedeutung [2, 3, 4, 5]. Im Automobilbau, sowie im Luftfahrt- und Raumfahrtbereich, ist Aluminium als Konstruktionswerkstoff in mannigfaltiger Legierungsauswahl eine etablierte und nicht mehr wegzudenkende Komponente des werkstofflichen Leichtbaus. In modernen Kraftfahrzeugen sind Aluminiumlegierungen in diversifizierten Anwendungen als z. B. Guss (Motorgehäuse), Blech (Außenhaut), Schmiede- (Fahrwerk) und Strangpressprodukte (Karosseriestruktur) in der Serienanwendung [6, 7]. Die Weiterentwicklung bestehender geschweißter Aluminiumfachwerkkonzepte, z. B. „Audi Space Frame“ im Karosseriestrukturbereich durch eine Inkorporation von Magnesiumlegierungen verspricht eine weitere Gewichtsreduktion von 20 % [8].

In der Vergangenheit wurden Magnesiumlegierungen, hauptsächlich aufgrund hoher Rohstoffpreise und gegenüber anderen metallischen Konstruktionswerkstoffen mäßigen Blankkorrosionseigenschaften, nur in für den Endverbraucher nicht sichtbaren Bereichen eingesetzt. Dazu zählen in der automobilen Anwendung z. B. Getriebegehäuse, Sitzschalenunterbauten sowie Lenkrad- und Armaturenrägerskelette in Gusskonstruktionen [2, 9].

Magnesiumknetlegierungen finden aufgrund erhöhter Produktionskosten durch die schlechte Umformbarkeit der hexagonalen Gitterstruktur bei Temperaturen unterhalb 225 °C kaum Verwendung [9]. Neuere Produktionsmethoden, wie das noch in Entwicklung befindliche Gießwalzen, steigern die Attraktivität und damit die technologische Verbreitung der Magnesiumknetwerkstoffe durch niedrigere Fertigungskosten und eröffnen potenziell neue Anwendungsgebiete im Bereich gewalzter, dünnwandiger Blechstrukturen. Ein Beispiel ist der mögliche Einsatz von Magnesiumlegierungen in Bereich der Dachstruktur, um das Gewicht und den Schwerpunkt des Fahrzeugs zu senken [10, 11].

Insbesondere im Automobilsektor stellt das Schmelzschweißen in Laser- oder Metall-Inertgas-Prozessen aufgrund hoher Automatisierungsgrade und Kosteneffizienz ein wichtiges Fügeverfahren dar. Um die technische Nutzbarkeit der Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen zu gewährleisten, muss eine Anpassung der Schweißprozesse erfolgen. Die Herstellung stofflich gefügter Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen mit einer hohen Reproduzierbarkeit bei guter Schweißnahtqualität und ausreichender Festigkeit ist Gegenstand neuzeitlicher Forschung [12, 13, 14].

Werden Mischbauweisen aus metallischen Werkstoffen im Karosseriebereich eingesetzt, entstehen neue Herausforderungen für die Korrosionsforschung. Ein Fügen unterschiedlich edler Werkstoffe bewirkt bei elektronenleitender Verbindung der Fügepartner und bei Anwesenheit leitfähiger, wässriger Medien die Gefahr einer galvanischen Elementbildung mit beschleunigter Werkstoffauflösung des unedleren Kontaktpartners. Diese Auswirkungen einer galvanischen Elementbildung können durch korrosionsschützende Maßnahmen verlangsamt oder vermieden werden.

Die praktische Umsetzung effizienter, dauerhafter und wirtschaftlich herstellbarer Werkstoffverbunde in metallischer Mischbauweise erfordert

- eine kostengünstige und stetige Verfügbarkeit der Werkstoffe mit einer
- hohen Werkstoff- und Oberflächenqualität,
- prozesstechnisch beherrschbare Fügeverfahren sowie
- ein nachhaltiges Korrosionsschutzkonzept, das eine übermäßige Werkstoffauflösung infolge einer galvanischen Elementbildung verlangsamt oder verhindert.

1.2 Problemstellung

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Fragestellung nach dem Korrosionsverhalten und Korrosionsschutz von geschweißten Mischverbindungen aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen. Eine durch die unterschiedlich elektronegativen Fügepartner bedingte galvanische Elementbildung kann durch zwei Abhilfemaßnahmen vollständig unterbunden werden:

- Die Verhinderung des elektronenleitenden Kontakts oder
- die Vermeidung der gleichzeitigen Benetzung der unterschiedlich edlen Kontaktpartner.

Bei einer Schweißverbindung ist eine elektrische Trennung der Fügepartner, wie bei einer mit Verbindungselementen mechanisch gefügten Verbindung durch Einfügen von Isolationsmaterial oder geklebten Verbindung, technisch nicht realisierbar. Daher muss durch eine Korrosionsschutzmaßnahme der Zutritt des Elektrolyten zur geschweißten

Verbindung möglichst unterbunden werden. In der industriellen Anwendung, wie der Automobilindustrie, werden organische Lacksysteme in einem Spritz- oder Tauchprozess eingesetzt. Die applizierten Lackschichten stellen nicht komplett diffusionsdichte Membrane dar und können in gewissem Maße einen Elektrolytkontakt mit dem Substrat hinauszögern oder vermindern. Dadurch kann eine Abmilderung der galvanischen Elementbildung durch Hemmung des Ladungsträger austauschs bzw. Stofftransports erreicht werden.

Die Schwierigkeit in der Applikation korrosionsschützender Beschichtungen auf heterogene Materialpaarungen liegt in der gemeinsamen Vorbehandlung und Lackierung in industriellen Prozessen begründet. Zudem leiten sich aus der Ausführung der schmelzschweißtechnischen Verbindung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen auf das Korrosionsverhalten und die Anwendbarkeit von Korrosionsschutzmaßnahmen einwirkende Faktoren ab. Als wesentlich sind bei geschweißten Mischverbindungen der fertigungsfolgeabhängige Oberflächenzustand der zu fügenden Werkstoffe und die oberflächennahe Gefügeausbildung im Bereich der Schweißnaht anzusehen. Neben den Problemstellungen, die aus der heterogenen Werkstoffpaarung und Einflüsse aus der Fügetechnik resultieren, liegt ein besonderes Augenmerk auch einer kritischen Überprüfung der Anwendbarkeit von Prozessen der Oberflächenbehandlung auf die Aluminium-Magnesium-Mischverbindung. Diese sollen auf bereits etablierten Verfahren zur Erzeugung eines Haftgrundes sowie einer kataphoretischen Tauchlackierung (KTL) basieren.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des Korrosions- und Degradationsverhaltens schmelzschweißgefügter Mischverbindungen aus der Aluminiumknetlegierung AA6016 und der Magnesiumknetlegierung AZ31 sowie der jeweiligen Fügepartner, hinsichtlich

- des Blankkorrosionsverhaltens,
- der bei leitendem Kontakt zu erwartenden galvanischen Elementbildung und
- der korrosionsschützenden Wirkung eines aufgetragenen organischen Korrosionsschutzlacks
- unter Verwendung zweier unterschiedlicher Haftgrundvermittler.

Eine möglichst hohe Praxisnähe zum Bereich der Außenhaut- bzw. Strukturanwendung im Automobilbau ist durch die Verwendung kommerziell erhältlicher Werkstoffe und Prozessstoffe sowie industriell nutzbarer Prozesse gegeben, deren Anwendung auf Mischverbindungen übertragen werden soll. In diesem interdisziplinären Spannungsfeld soll ein besseres Verständnis zum Korrosions- bzw. Degradationsverhalten beschichteter Werkstoffverbunde hinsichtlich ihrer Lebensdauer sowie die Identifikation wesentlicher

Mechanismen und Merkmale bzw. Einflussfaktoren auf die Korrosionsbeständigkeit aus der Fertigungsfolge der wesentliche Nutzen sein. Insbesondere die Betrachtung leitfähig verbundener, unterschiedlich elektronegativer Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe hinsichtlich ihres Beschichtungs- und Korrosionsverhaltens ist für die praktische Umsetzung in konstruktiven Baugruppen von entscheidender Bedeutung.

Die Rahmenbedingungen der Korrosionsuntersuchungen beziehen sich auf das Gesamtsystem aus

- technischem, fertigungsfolgeabhängigen Oberflächenzustand,
- nicht geschweißter und geschweißter, unterschiedlicher Leichtmetalle, die eine
- chemische Oberflächenentfettung, -reinigung und Haftvermittlung und anschließende
- kataphoretischer Tauchbeschichtung erfahren.

In der Verbindung aus in der Praxis üblichen langzeitigen Korrosionsprüfungen und labortechnischen elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sollen

- Schädigungsmerkmale und -mechanismen erkannt,
- der Einfluss verschiedener Prozessparameter der Oberflächenmodifikation untersucht und
- eine Korrelation aus makroskopisch sichtbaren Korrosionsphänomenen und elektrochemischen Messwerten hergestellt werden.

Ein wesentlicher Bestandteil zur Charakterisierung dieser Größen beinhaltet die Weiterentwicklung und Anpassung existierender elektrochemischer Untersuchungsmethoden hinsichtlich der vorliegenden Fragestellung sowie eine kritische Betrachtung der Einflussgrößen des Messaufbaus und der einzustellenden Parameter. Hierdurch soll ein grundlegender Beitrag zur Anwendbarkeit elektrochemischer Methoden und der Interpretation der Messdaten von elektrochemischen Untersuchungen an Aluminium- und Magnesiumlegierungen mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen geleistet werden. Der Einsatz von elektrochemischen Methoden soll nicht nur die Erforschung von Korrosions- und Degradationsmechanismen ermöglichen, sondern in Verbindung mit Korrosionsprüfungen auch zur Vorhersage hinsichtlich des Langzeitverhaltens beitragen.

Aufgrund der bei dieser Problemstellung vorliegenden hohen Interdisziplinarität besteht eine große Schnittmenge unterschiedlicher Ingenieurbereiche die einen Wissensgewinn aufgrund der gewonnenen Ergebnisse erfahren können. Diese können für Beschichter, Konstrukteure und Werkstoffhersteller sowie für Anwender des allgemeinen Maschinenbaus, insbesondere aus den Bereichen Automobilbau, Luft- und Raumfahrt von Interesse sein, auch losgelöst von der speziellen Betrachtung der Schmelzschweißverbindung.

2.1 Leichtbau durch Werkstoffe und Bauweisen

In der jüngeren Vergangenheit hat die Thematik Leichtbau, insbesondere aus Gründen der Ressourcenschonung und Verminderung des CO₂-Ausstoßes von Kraftfahrzeugen infolge gesetzlicher Auflagen und gesteigerten Umweltbewusstseins, an Bedeutung gewonnen. Der auf die Fahrzeugmasse bezogene Kraftstoffverbrauch wird je nach Quelle schwankend mit 12 % [4], 36 % [15] bis 75 % [16] angegeben. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich pro 100 kg Mehrgewicht ein Zusatzverbrauch von 5 % [2] bzw. 0,1 – 1 Liter pro 100 km [15] einstellt. Im Umkehrschluss wird von einer Verbrauchssenkung von 0,3 – 0,5 Liter pro 100 km bei einer Gewichtsreduktion von 100 kg gesprochen [16, 17]. Leichtbau ist somit zur Reduzierung des Emissionsausstoßes von großer Bedeutung.

Bei der Konstruktion eines Bauteils definiert sich Leichtbau als Maximierung der Gewichteinsparung bei vorgegebener Steifigkeit, dynamischer Stabilität und Betriebsfestigkeit [2]. Unter dem Überbegriff des Leichtbaus lassen sich generell Konzepte und Bauweisen differenzieren, deren Benennungen in der Literatur nicht immer konsistent, grundsätzlich aber mit identischem Sinn besetzt sind. Im Allgemeinen kann in einen werkstofflichen, konstruktiven und systemtechnischen Leichtbau differenziert werden, die Bauweisen teilen sich in Differential-, Integral- und Verbundbauweise auf [2, 18]. In der Folge der ganzheitlichen Systembetrachtung bei der Umsetzung werkstofflichen Leichtbaus wird durch unterschiedliche Werkstoffeigenschaften zumeist auch der konstruktive Leichtbau bedingt. Durch leichtbautechnische Maßnahmen besteht zudem die Möglichkeit einer Funktionstrennung oder -integration, die durch die Anwendung verschiedener Bauweisen umsetzbar ist.

Ein Trend in der Entwicklung von Leichtbaustrukturen im werkstofflichen Leichtbau liegt in der Multimaterial-Bauweise begründet [2, 17]. Dabei ist eine Multimaterial-Konstruktion als Möglichkeit zu verstehen, in einem Bauteilverbund den für das jeweilige Bauteil optimalen Werkstoff, metallisch oder nicht-metallisch, auswählen zu können. Auf metallischer Werkstoffseite ist in diesem Zusammenhang die Verbundbauweise auf Basis von gefügten Werkstoffverbunden, mit den typischen Leichtmetallen Aluminium und Magnesium, sowie in der neueren Vergangenheit auch wieder vermehrt in Kombination mit Stahl, eine interessante Perspektive. In der Praxis betrifft dies momentan vor allem die mechanische Fügetechnik mittels Schrauben, Nieten und Clinchen, oftmals in Verbindung mit einer elektrisch isolierenden Klebverbindung. Beispiele sind die Karosseriestruktur des Audi TT (8J) [7], sowie die Vorderwagenstruktur des BMW 5 (E60) in Stahl-Aluminium-Hybridbauweise [7, 19].

In Konzeptstudien und Machbarkeitsversuchen werden Magnesiumknetlegierungen im Automobilbau vor allem als großflächige, tiefgezogene Bauteile in der Dachstruktur zur Senkung des Schwerpunkts [10, 11], bzw. im Bereich der Hauben und Klappen [9, 20] projektiert.

2.2 Anwendungen und zukünftige Potenziale für Aluminium- und Magnesiumlegierungen

Im werkstofflichen, metallischen Leichtbau stehen die typischen Leichtmetalle Aluminium, Magnesium und Titan den etablierten Stahlwerkstoffen gegenüber, mit denen durch geschickte konstruktive und systemtechnische Maßnahmen ebenfalls Leichtbau betrieben werden kann. Aus dieser Konsequenz besteht insbesondere zwischen Stahlwerkstoffen und Aluminiumwerkstoffen eine Konkurrenzsituation, z. B. im Bereich Fahrwerk, Fahrzeugstruktur, Motor oder Karosserieblech. Etablierte Anwendungen für Aluminiumwerkstoffe sind z. B. Achsträger (IHU¹, Guss, Profile und Formteile), Quer- und Längslenker (Schmiede, Guss), Felgen (Guss, Schmiede) Fahrzeugstruktur (Profil, Blech, Guss), Kurbelgehäuse (Guss), Klappen und Hauben (Blech). Der durchschnittliche Aluminiumanteil am Fahrzeuggewicht betrug im Jahre 2005 etwa 150 kg [7].

Magnesiumwerkstoffe werden momentan im Automobilbau ausschließlich als Gusskonstruktion im Bereich Getriebe, Motor und Innenraum mit einem maximalen Anteil am Fahrzeuggewicht von weniger als 4 kg bei General Motors, Ford und Chrysler [21] bis 25 kg bei Volkswagen [9] eingesetzt. Die älteste Anwendung in blankem Oberflächenzustand, die bis zum heutigen Tag besteht, findet sich bei Getriebegehäusen. Im Motorbereich sind einige wenige Beispiele für Ansaugbrücken für großvolumige Motoren aus Magnesiumguss bekannt [9]. Im 6-Zylinder-Motor von BMW kam 2004 ein Kurbelgehäuse aus Magnesium- und Aluminiumguss mit einer Gewichtsersparnis zum reinen Aluminiumbauteil von 10 kg zum Einsatz [22, 23]. Die größte Vielfalt ist im Bereich nicht sichtbarer, meist umschäumter oder verschalter Bauteile im Fahrzeuginnenraum mit geringer Korrosionsgefährdung, wie z. B. Lenkradskelette, Sitzunterkonstruktionen und Armaturenträger zu finden. Bauteile in tragenden Strukturen, Klappeninnenteilen oder Außenhautbereichen als Guss- oder Knetlegierung verblieben bislang im Prototypenstadium. Eine der wenigen Ausnahmen bilden der VW Lupo 3L sowie das Mercedes E-Klasse T-Modell (S212), die in der Serienfertigung ein Heckklappeninnenteil als Magnesiumgusskonstruktion mit Außenbeplankung aus Aluminiumblech erhielten [9, 24].

¹ IHU = Innenhochdruckumformung

Potenziale für zukünftige Anwendungen im Automobilbau bestehen weiterhin in den etablierten Bereichen für Gussanwendung sowie in der Erschließung neuer Anwendungen im Blechbereich durch Magnesiumknetlegierungen. Die weitere Anwendung hängt dabei entscheidend von der Legierungsentwicklung zu höheren Warmfestigkeiten und geringerer Kriechneigung (Getriebe- und Motorbereich), gesteigerter Korrosionsbeständigkeit, Oberflächenqualität und besserem Umformverhalten (Blechkonstruktionen) sowie günstigerer Herstellung und Verarbeitung (Gießwalzen, Blechumformung) ab [9].

In der Anwendung von Magnesiumknetlegierungen ist die Substitution großflächiger, dünnwandiger Bauteile im Außenhaut- oder Klappeninnenteilbereich sowie im Strukturbereich von größtem Interesse. Hier werden mögliche Gewichtseinsparungen von 50 % zu Stahl bzw. 20 % zu Aluminium vorhergesagt. Projektiert werden im Blechbereich bis zu etwa 50 kg Magnesiumanteil an der Gesamtmasse im Fahrzeug [9].

Entscheidende Faktoren in der technologischen Verbreitung von Leichtbaukomponenten aus Magnesiumknetwerkstoffen sind geeignete, kosteneffiziente schmelzmetallurgische Schweißverfahren, in denen Magnesium mit anderen metallischen Werkstoffen gefügt werden kann, und für Multimaterial-Konstruktionen geeignete Oberflächentechnologien, die einen gemeinsam applizierbaren Korrosionsschutz ermöglichen.

2.3 Schmelzmetallurgisches Fügen von Aluminium- und Magnesiumlegierungen

Insbesondere im Automobilsektor stellt das Schmelzschweißen in Laserstrahl-, Metall-Inertgas- oder Hybridprozessen aufgrund hoher Automatisierungsgrade und Kosteneffizienz eine Schlüsseltechnologie im Bereich der Fügeverfahren dar. Das schmelzmetallurgische Fügen von Aluminiumwerkstoffen ist seit über fünfzig Jahren eine beherrschbare Technologie, die insbesondere im Fahrzeugstrukturbereich ihre Anwendung findet [25]. Durch die Anwendung von Laserstrahl-Metall-Inertgas-Hybridverfahren wird eine gesteigerte Wirtschaftlichkeit bei gleichzeitig verbesserter Nahtqualität erzielt [7, 26].

In der Prozessführung benötigt das Schmelzschweißen von Aluminium- und insbesondere von Magnesiumlegierungen einen deutlich höheren Aufwand als beim Fügen von Stählen. Die Schmelzintervalle sind sehr breit, wobei eine erhöhte Heißrissgefahr aufgrund niedrigschmelzender Eutektika besteht [9, 27]. Eine weitere Besonderheit ist, dass beide Werkstoffgruppen an Atmosphäre hochschmelzende, oxidische Deckschichten ausbilden. Im Zuge einer geeigneten Nahtvorbereitung müssen diese chemisch bzw. mechanisch vor oder durch eine Polungsumkehr während des Schweißprozesses entfernt werden [27, 28].

Aluminium- und Magnesiumlegierungen können durch eine Vielzahl von Verfahren wie z. B. Metall-Inertgas-, Laserstrahl- und Elektronenstrahlschweißen gefügt werden

[7, 9, 27, 28, 29, 30, 31]. Nicht zuletzt aufgrund der generell geringen Marktdurchdringung von Magnesiumknetlegierungen sind diese für Magnesium bis dato aber ohne Serieneinsatz.

Die Herstellung einer Schmelzschweißverbindung aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen stellt eine große Herausforderung für die Fügechnik dar und ist im Wesentlichen durch die metallurgischen Eigenschaften der Leichtmetalle geprägt. Im flüssigen Zustand sind beide Werkstoffe vollständig löslich, im festen Zustand jedoch nur in Randbereichen. Aus dem Phasendiagramm geht hervor, dass zwei Eutektika existieren, Bild 1. Ein Eutektikum ist durch die intermetallische Phase Al_3Mg_2 (β -Phase) in der aluminiumreichen Phase gekennzeichnet, das Andere durch die intermetallische Phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (γ -Phase) in der magnesiumreichen Phase.

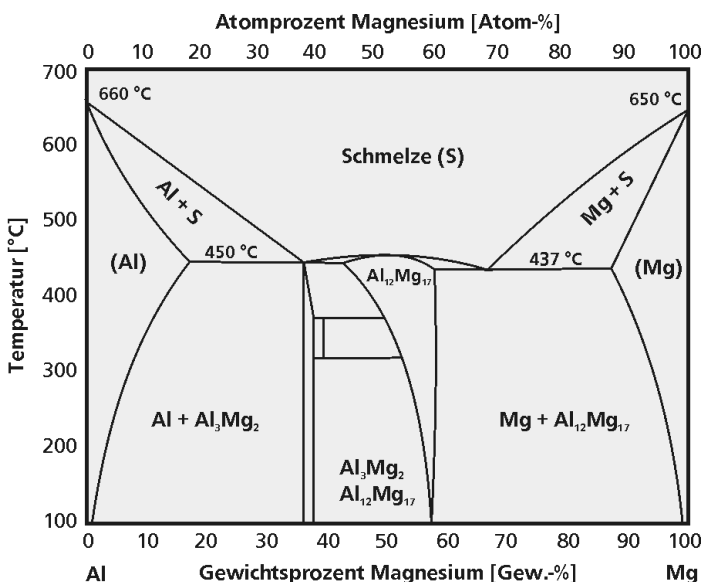


Bild 1 Phasendiagramm des Zweistoffsystems Aluminium und Magnesium²

Die Entstehungstemperaturen der beiden Eutektika liegen mit 450 °C und 437 °C deutlich unter den Schmelztemperaturen von Aluminium (660 °C) und Magnesium (650 °C). Folglich treten bei einem Aufschmelzen und anschließenden Abkühlen beider Fügepartner die intermetallischen Phasen β und γ nahezu immer auf. Die Anwesenheit der spröden, intermetallischen Phasen, die im Bereich von etwa 40 – 60 Atomprozent Magnesium beide auftreten, hat eine Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Verbindung.

Es wurde berichtet, dass es zu lokalen Härteanstiegen auf bis zu 250 HV 0,1 kommen kann [12, 13]. Diese können eine Rissbildung begünstigen [13]. Dabei tritt die intermetallische Phasenbildung saumartig bevorzugt im Bereich der magnesiumseitigen Anbindung auf [14] mit einer starken Abhängigkeit der Zugfestigkeit zur Saumbreite der intermetallischen Phasen [32].

Aufgrund der nahezu identischen Schmelztemperaturen von Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen ist eine Fügestrategie, bei der nur ein Fügepartner aufgeschmolzen wird und eine Diffusionsverbindung entsteht, wie sie z. B. bei Schweißverbindungen von Aluminiumlegierungen und Stahl angewendet wird, nicht möglich [26, 33, 34].

² Nach ASM Metals Handbook Vol. 3, ASM International, 1992, 2-48

Auf dem Gebiet der schmelzgeschweißten Mischverbindung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen existieren nur wenige publizierte Erkenntnisse. Auf Basis eines Laserstrahlschweißprozesses konnten Verbindungen mit nur geringen Zugfestigkeiten von etwa 32 MPa, das entspricht lediglich 12 % der Zugfestigkeit des Magnesiumwerkstoffs, erzielt werden [13]. Insbesondere über eine Fügestrategie mit modernen, energiearmen Schweißverfahren, wie dem vielversprechenden EWM-coldArc[®]-Prozess, mit geringer Wärmeeinbringung und der Möglichkeit der gezielten Beeinflussung des Schmelzbades wurden keine wissenschaftlichen Berichte publiziert. Ergebnisse zur Unterdrückung der spröden intermetallischen Verbindungen durch z. B. eine geschickte Wahl des Schweißzusatzwerkstoffs wurden von anderen Autoren bisher nicht veröffentlicht.

2.4 Korrosionsverhalten von Aluminium- und Magnesiumlegierungen und der geschweißten Verbindung

Gegenüber anderen metallischen Konstruktionswerkstoffen gelten Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe aufgrund ihrer Position in der elektrochemischen Spannungsreihe mit etwa $E_{Al} = -1,7\text{ V}$ und $E_{Mg} = -2,4\text{ V}$ als sehr unedle Elemente [9, 35]. Unter dem Einfluss atmosphärischer oder wässriger Umgebungsbedingungen bilden aber beide Metalle durch Bedeckung mit ihren Korrosionsprodukten bei moderatem Umgebungseinfluss schützende Deckschichten aus. Die Korrosionspotenziale dieser Werkstoffe steigen infolge dieser Deckschichtbildung in typischen chloridhaltigen Elektrolyten signifikant auf z. B. $E_{Cor, Al, Meerwasser} = -0,67\text{ V}$ [36] und $E_{Cor, Mg, 3...6\% NaCl} = -1,67\text{ V}$ [37].

Bei Magnesiumwerkstoffen bildet sich diese Deckschicht in wässriger Umgebung unter Alkalisierung der oberflächennahen Grenzschicht oberhalb pH 8,5 mit einer Schichtdicke von $< 1\text{ }\mu\text{m}$ aus [9]. Sie beinhaltet eine hydratisierte Schicht an der Werkstoffgrenzfläche, eine dünne Mittelschicht und eine dicke, poröse äußere Schicht [38]. Dabei erzielt die Deckschicht aber keine zuverlässige und lückenfreie Abdeckung der Magnesiumoberfläche. Dies folgt aus dem Pilling-Bedworth-Verhältnis³ von 0,81. Dieses Verhältnis indiziert, dass es durch das kleinere spezifische molare Volumen des Oxids im Vergleich zum umgesetzten Metall zu einer geometrischen Fehlanpassung der Struktur an der Grenzfläche zum Metall kommt. Daraus resultieren Zugeigenspannungen in der Deckschicht. Hierdurch werden Defekte begünstigt, die Korrosionselektrolyt-Lösungen einen Zugang zum Grundwerkstoff bieten können [9, 37]. Generell wird bei Magnesiumwerkstoffen in wässriger Umgebung eine verminderte Stabilität der Deckschichten im Vergleich zu Aluminiumwerkstoffen auch aufgrund leichter wasserlöslicher Bestandteile vermutet [38].

³ Der Pilling-Bedworth-Ratio definiert sich durch: $PBR = \text{Volumen des Oxids} / \text{Volumen des Metalls}$. Es wird zur Abschätzung der Beständigkeit der sich an Luft ausbildenden Oxidschichten herangezogen. Ein $PBR < 1$ indiziert Zugspannungen in der Oxidschicht, $PBR > 1$ Druckspannungen.

Die amphoteren Aluminiumwerkstoffe überziehen sie sich in Kontakt mit Luftsauerstoff durch ihre hohe Sauerstoffaffinität und in wässrigen Medien in einem neutralen Bereich von pH 4,5 – 8,5 mit einer dünnen, gut haftenden und dichten Deckschicht mit Dicken von $0,001 - 0,1 \mu\text{m}$ [36]. Diese besteht aus einer dünnen oxidischen Sperrschicht und einer darauf aufwachsenden, porigen äußeren Schicht, die unter Anwesenheit von wässrigen Medien hydratisiert [39]. An heterogenen Gefügebestandteilen an der Werkstoffoberfläche bilden sich in der Deckschicht Mischoxide aus, die eine Porosität begünstigen können [36]. Im Gegensatz zu den Magnesiumlegierungen findet mit einem Pilling-Bedworth-Verhältnis von 1,38 eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit resultierenden Druckeigenspannungen statt [9, 40].

Unter der Einwirkung wässriger Elektrolyte im neutralen pH-Bereich haben Halogenide eine korrosionsförderliche Wirkung auf deckschichtbildende Werkstoffe wie Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe. Vor allem chloridhaltige Mineralsalze wie Natriumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid sind Bestandteil einer Vielzahl wässriger Elektrolyte wie z. B. Handschweiß, Brauchwasser Meerwasser oder als gelöstes Streusalz in Auftaulösungen.

Die in den Elektrolyten enthaltenen Chlorid-Ionen können nach der Adsorption ein Auflösen der Deckschicht begünstigen, an Fehl- oder Schwachstellen an die Metalloberfläche gelangen, eine Neubildung der Deckschicht durch Adsorption an der Werkstoffoberfläche verhindern sowie lokale Korrosionsvorgänge durch Komplexbildung mit Metall-Ionen und Hydrolyse begünstigen und initiieren [38, 41, 42]. Aufgrund der ungünstigen Flächenverhältnisse mit gegenüber der Kathode (intakte Deckschicht) sehr kleinen Anodenflächen (lokal depassivierte Bereiche) kann es zu tiefengängiger Lochkorrosion oder Muldenkorrosion kommen [43]. Die Lochtiefe und die Korrosionsfortschrittsgeschwindigkeit steigen mit zunehmendem Chloridgehalt [38]. In gering korrosiven Elektrolyten kann unter bestimmten Umgebungsbedingungen auch Filiformkorrosion auftreten.

Dabei hat der fertigungsfolgeabhängige Oberflächenzustand einen entscheidenden Einfluss auf das Initiierungs- und Fortschrittsverhalten der Korrosion. Insbesondere Magnesiumlegierungen können erhöhte Korrosionsraten infolge gefügeimmanenter Verunreinigungen wie z. B. Eisen oder Kohlenstoff durch galvanische Mikroelementbildung erfahren [9, 44, 45]. Aus dem Fertigungsprozess folgende erhöhte Rauigkeiten haben eine gegenüber mechanisch bearbeiteten Oberflächen geringere Korrosionsbeständigkeit zur Folge [40]. Als besonders kritisch sind aus dem Produktionsprozess in die Oberfläche eingebrachte oder auf der Oberfläche anhaftende Fremdatome anzusehen. Diese können eine negative Beeinflussung der Deckschichtausbildung zur Folge haben und zur Ausbildung lokaler galvanischer Elemente beitragen [9, 40]. Beispielhaft seien z. B. an Walzen anhaftende Eisenpartikel aus dem Walzvorgang von Knetlegierungen oder Anhaftungen

von kohlenstoffhaltigen Ziehhilfs- und Formtrennstoffen aus der Halbzeugverarbeitung genannt.

Werden Mischbauweisen aus metallischen Werkstoffen, z. B. im Karosseriebereich, eingesetzt, entstehen neue Korrosions- und Korrosionsschutzproblematiken. Ein Fügen unterschiedlich edler Werkstoffe bewirkt bei der Herstellung einer elektronenleitenden Verbindung und unter Anwesenheit wässriger Medien die Gefahr einer galvanischen Elementbildung mit bevorzugter Werkstoffauflösung des elektronegativeren Kontaktpartners mit erhöhter Korrosionsgeschwindigkeit.

Eine galvanische Elementbildung bei Mischverbindungen liegt dann vor, wenn vier Randbedingungen gegeben sind: die Anwesenheit einer edleren Kathode, einer unedleren Anode, eines direkten elektrisch leitenden Kontakts und der gleichzeitigen Benetzung durch einen ionenleitenden Elektrolyten. Bei Abwesenheit einer dieser vier Elemente tritt keine galvanische Elementbildung auf [9, 36].

Maßgebliche Einflussfaktoren auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei galvanischer Elementbildung sind vor allem das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode und die Potenzialdifferenz zwischen den Kontaktpartnern [43, 46]. Im Sinne einer vorhersehbaren und beherrschbaren Korrosion sind kleine Anoden- und große Kathodenflächen sowie große Potenzialdifferenzen zu vermeiden. Das folgt aus der Betrachtung der lokalen anodischen Auflösungsstromdichte, die proportional mit dem Flächenverhältnis von Kathode zu Anode sowie der Potenzialdifferenz ansteigt [46]. Fließt der Strom durch sehr kleine Anodenflächen, ist eine hohe lokale Auflösungsstromdichte mit einem lokalen, tiefengängigen Korrosionsabtrag zu erwarten, die die Gefahr der Bauteilperforation bei geringen Waddicken im Blechbereich signifikant erhöht.

Werden diese Mischbauweisen metallisch blank eingesetzt, sollte daher idealerweise eine elektrische Trennung der Fügepartner durch z. B. isolierenden Unterlegscheiben, Klebstoffe oder die Beschichtung des kathodischen Kontaktpartners erfolgen. An der Fügestelle selbst bleibt der elektrisch leitende Kontakt zwischen den Fügepartnern bei der Anwesenheit von Verbindungselementen wie z. B. Schrauben oder Nieten bestehen. Hier ist die geschickte Wahl der Verbindungselemente aus elektrochemisch kompatiblen Werkstoffen essentiell [9, 36, 46].

Das industriell mit großer Bedeutung behaftete schmelzmetallurgische Fügen macht eine Isolation der Fügepartner an der Schweißnaht unmöglich. Eine galvanische Elementbildung jedoch kann auch verhindert werden, wenn eine gemeinsame Elektrolytbenetzung vermieden wird. Dies kann durch geeignete Oberflächenschutzmaßnahmen erzielt werden.

2.5 Oberflächenbehandlung und Korrosionsschutz von Aluminium- und Magnesiumlegierungen durch organische Lacke

Technische Oberflächen sind im Regelfall durch Verunreinigungen aus der Fertigungsfolge mit Ziehhilfs- oder Formtrennstoffen belegt. Diese meist kohlenstoffhaltigen Verbindungen vermindern nicht nur die Korrosionsbeständigkeit im metallisch-blanken Oberflächenzustand, sondern auch die Haftung nachfolgender Beschichtungen. Daher müssen sie mittels chemischer oder elektrochemischer Verfahren entfernt werden. Mechanische Verfahren kommen aufgrund meist komplexer Bauteilgeometrien in der Regel nicht infrage.

Die gängigste und einfachste Variante stellt das Beizen dar, bei dem gezielt zumeist oxidische Deckschichten und Oberflächenverunreinigungen abgetragen werden, idealerweise ohne den Grundwerkstoff anzugreifen. Befinden sich noch grobe Verunreinigungen auf der Werkstoffoberfläche oder sind Kohlenwasserstoffverbindungen (Öle, Fette) adsorbiert, kann der Beizangriff ungleichmäßig verlaufen. Daher wird dem Beizen vorgeschaltet meist ein Entfettungsprozess durchgeführt oder eine kombinierte Beizentfettung vorgesehen [40, 47, 48].

Die Herausforderung bei einem Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen besteht darin, dass

- sich beide Werkstoffe in unterschiedlichen pH-Bereichen aktiv oder passiv verhalten,
- es zu stark voneinander abweichenden Massenabträgen kommen,
- ein selektiver Angriff auf bestimmte Oberflächenbereiche erfolgen und
- es zu Wechselwirkungen der Werkstoffpaarung insbesondere im Bereich der Schweißnaht kommen kann.

Folgen der genannten Probleme können unterschiedlich stark ausgeprägte Entfettungs- und Beizangriffe sein, die eine bevorzugte Abtragung eines Fügepartners oder einzelner Gefügebereiche, auch im Bereich der Schweißnaht, zur Folge haben. Dies kann Haftungsprobleme nachfolgender Korrosionsschutzmaßnahmen aufgrund ungleichmäßiger Reinigung der Oberfläche nach sich ziehen oder eine übermäßige lokale Änderung der Oberflächenfeingestalt infolge stark lokalisierter Beizangriffe und daraus resultierender ungleichmäßiger Schichtdicken in einem nachgeschalteten Lackierprozess.

Magnesiumwerkstoffe verhalten sich in niedrigen, sauren pH-Bereichen aktiv und passivieren bei sehr hohen, alkalischen pH-Werten [49]. Aluminium hingegen ist ein amphoterer Werkstoff. Er passiviert in neutralen pH-Bereichen und wird bevorzugt in sauren und alkalischen Umgebungsbedingungen aktiv aufgelöst [36]. In der Literatur werden Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Essigsäure und Salzsäure als Beizlösungen für Aluminiumwerkstoffe aufgeführt, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure

für Magnesiumwerkstoffe [50, 51, 52, 53]. Für beide Werkstoffe kann demnach eine saure Beizlösung auf Schwefelsäurebasis gewählt werden, die zudem keine erhöhten Anforderungen an den Gesundheitsschutz und Absaugung stellt. Die Entfettung kann für beide Werkstoffgruppen in alkalischen pH-Bereichen ablaufen. Magnesiumwerkstoffe verhalten sich darin passiv, Aluminiumwerkstoffe werden erfahrungsgemäß nur gering gelöst.

Nach durchgeführter Reinigung der Werkstoffoberflächen wird üblicherweise ein Haftvermittler appliziert, der die Schichthaftung nachfolgender Lacke verbessert. Bei den in der Automobilindustrie üblichen Stahlsubstraten wird eine Zinkphosphatierung eingesetzt. Ohne grundlegende Rezepturänderung des Phosphatierbades ist diese aber nicht für Aluminium- und Magnesiumlegierungen einsetzbar, da insbesondere Aluminium als Badgift gilt. Für in Mischbauweise mit Stahl verbundenen Aluminiumwerkstoffen ist mit angepassten Bädern eine Zinkphosphatierung möglich und in der praktischen Anwendung bereits etabliert [54]. Eine Zinkphosphatierung von Magnesiumwerkstoffen ist aus der Literatur nicht bekannt. Für Aluminium- als auch Magnesiumwerkstoffe werden heutzutage Vorbehandlungen auf Basis von dreiwertigen Chromverbindungen, Titan-Zirkon-haltige Konversionsbehandlungen und Sol-Gel-Prozesse auf Basis von Polymermolekülen und Silanen mit guten Erfahrungen in der industriellen Praxis verwendet [55, 56, 57]. Aus gesundheitlichen und umwelttechnischen Aspekten muss auf die in der Vergangenheit verwendeten, für ihre sehr gute Korrosionsschutz- und Haftvermittlungswirkung bekannten, sechswertigen Chromverbindungen verzichtet werden. Eine Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftung für nachfolgende Lackschichten kann auch durch eine Anodisation erzielt werden. Sowohl auf Aluminium- als auch Magnesiumoberflächen können Verfahren angewandt werden, die mehrere μm dicke Oxidschichten aufbauen [9, 40]. Bei entsprechend dicken Schichten spricht man dann von einer Hartanodisation, die bei Aluminiumwerkstoffen auch als alleiniger Korrosionsschutz eingesetzt werden kann [40]. Verfahren, bei denen eine gemeinsame Anodisation von Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen erfolgen kann, sind aber nicht bekannt.

In der industriellen Anwendung im Automobilbau, aber auch in anderen Industriezweigen der Luft- und Raumfahrt, kommen häufig organische Beschichtungen zum Einsatz, die im Tauch- oder Sprühverfahren auf haftgrundvermittelten Oberflächen appliziert werden. Diese bieten als Diffusionsbarriere einen Korrosionsschutz durch die Verlangsamung oder Verhinderung des Elektrolytzutritts an die Substratoberfläche. Als Grundierung für Lacksysteme oder als alleinige Lackschicht werden elektrophoretische Tauchlacke (ETL) eingesetzt, wobei das kataphoretische Tauchlackieren (KTL) gegenüber dem anodischen Tauchlackieren (ATL) das bekanntere und verbreitetere Verfahren in der Automobilindustrie und verwandten Industriezweigen darstellt [58].

Dafür geeignete organische Lacke sind zumeist wässrige Systeme auf einer leicht sauren Epoxidharz- oder seltener auf Polyacrylatbasis, [37, 48] die in Dispersion mit verschiedenen eigenschaftsbeeinflussenden Pigmenten, Inhibitoren, Bindemittel, Additiven oder Füllstoffen [59, 60, 61] stehen. Vorteile des kataphoretischen Tauchlackierens sind die leichte Applizierbarkeit, ein hoher erzielbarer Automatisierungsgrad, die gute Reproduzierbarkeit, eine hohe Ausbeute und gutes Umgriffsvermögen [58].

In einem Decklacksystem auf Blechen im Außenhautbereich nimmt der kataphoretische Tauchlack die Funktion der Grundierung (Primer) ein. Auf dessen Basis wird ein Lackaufbau mit Füller (Body Coat), farbgebender Basislack (Top Coat) und Klarlack (Clear Coat) aufgebracht. Ein beispielhafter Lackaufbau und typische in der Automobilindustrie übliche Schichtdicken für Stahlbauteile sind in Bild 2 dargestellt [62, 63, 64, 65].

	Dicke
Klarlack	35-65 µm
Basislack	10-30 µm
Füller	20-40 µm
Kataphoretischer Tauchlack	15-25 µm
Zinkphosphatierung	2-8 µm
Metallsubstrat	

Bild 2 Decklackaufbau und typische Schichtdicken im Automobilbau auf Stahlsubstraten [nach 62, 63, 64, 65]

Das chemische Vorbehandeln von Aluminiumwerkstoffen auf saurer und alkalischer Basis ist ein etabliertes Verfahren in der industriellen Anwendung. Das Lackieren von Aluminiumbauteilen in Mischbauweise mit Stahlbauteilen ist in der Automobilindustrie ebenfalls gängige Praxis [48]. Das haftvermittelnde chemische Vorbehandeln und kataphoretische Tauchlackieren von Magnesiumgusswerkstoffen ist generell möglich [9, 37] und wurde bereits erfolgreich in Nischenanwendungen der Fahrzeugproduktion umgesetzt [9, 24, 66]. Veröffentlichte Ergebnisse zur gemeinsamen Vorbehandlung und organischen Beschichtung von Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen sind jedoch nicht bekannt.

Die Korrosionsschutzwirkung organischer Lackschichten wird in der Literatur meist vereinfachend über den flächenbezogenen Gesamtwiderstand R_{ges} des beschichteten Werkstoffs definiert. Der Gesamtwiderstand quantifiziert die Hinderung des Elektronen- und Ionenaustauschs durch Schichten und kann aufgrund der ohmschen Abhängigkeit von Strom und Spannung mittels elektrochemischer Methoden, wie der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS), ermittelt werden, vgl. Kapitel 2.6.1 und 3.5.1.4.

Schichtdefekte, die eine lokale Schichtdickenverringerung bewirken oder Durchgänge zum Substratwerkstoff an z. B. Poren schaffen, verringern den Gesamtwiderstand der Schicht. In Publikationen wird im Zusammenhang mit einer schlechten Barrierewirkung von organischen Schichten auf zumeist Stählen von einem Gesamtwiderstand von $10^5 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gesprochen. Organische Schichten sollen einen beginnenden Korrosionsschutz oberhalb einer Impedanz von $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aufweisen, ab $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ eine gute bis

sehr gute Wirkung erzielen und ab $10^{11} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ exzellente, nahezu isolierende Barriere-Eigenschaften aufbauen [40, 67, 68, 69, 70, 71, 72].

Eine Degradation von organischen Lackschichten kann auf mehrere Weisen durch mechanische, tribologische, chemische und biologische Einwirkung erfolgen. Die schädigende Einwirkung infolge korrosiver Umgebungsbedingungen kann zu Unterkorrosion und folgender Delamination sowie Blasenbildung führen. Ursache kann eine geringe Diffusionshinderung und eine folgende mögliche Wasseraufnahme der Schicht sein, sodass ein Zugang korrosionsförderlicher Substanzen wie Wasser, Sauerstoff und Chloride zur Substratoberfläche erfolgen kann. Für eine ideale Barrierewirkung der Schicht gegenüber Elektrolyt und Sauerstoffzutritt an die Substratoberfläche ist daher eine möglichst poren- und fehlerstellenfreie Schicht erwünscht. Die Vermeidung durchgängiger Porenpfade bis zum Substratwerkstoff ist durch einen mehrlagigen Schichtaufbau möglich [40].

Organische Lacke können auch durch UV-Strahlung infolge Sonneneinwirkung geschädigt werden [59]. Dabei wird das Bindemittel im Lack zersetzt, was sich durch einen grauen Schleier auf der Oberfläche bemerkbar macht. Dies wird auch Kreidung genannt [73].

Neben organischen Schichten sind prinzipiell auch metallische Überzüge auf den Einzelwerkstoffen denkbar. Ein kathodischer Korrosionsschutz des sehr unedlen Magnesiumwerkstoffs ist aufgrund fehlender für einen Überzug geeignete elektronegativerer metallischen Werkstoffe nicht möglich. In der industriellen Anwendung, insbesondere in Hinblick auf die thermische Fügebarkeit derartig überzogener Halbzeuge, stellen Überzüge zudem keine Alternative zu den Lacken dar.

2.6 Methoden zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften metallischer Werkstoffe

Gebräuchliche Methoden zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften metallischer Werkstoffe in wässrigen Medien lassen sich in die vier Kategorien

- elektrochemische Untersuchungen,
- Korrosionsprüfungen,
- Umweltsimulationen und
- Felderprobung unterteilen.

Diese in dieser Reihenfolge mit steigender Versuchszeit und Komplexität sowie sinkenden Abstraktionsgrad gegenüber den in der Praxis vorliegenden Umgebungsbedingungen behafteten Methoden haben unterschiedliche Zielsetzungen und sind verschiedenartigen Limitierungen unterworfen. Einige der in Bezug auf diese Arbeit wichtigen Aspekte, welche die genannten Methoden betreffen, werden im Folgenden näher erläutert.

Mittels elektrochemischer Untersuchungsmethoden kann eine korrosionstechnische Charakterisierung verschiedener Werkstoffoberflächenzustände, bezogen auf deren thermodynamische Möglichkeit und der dominanten kinetischen Teilprozesse, vorgenommen werden. Abhängig von der gewählten Methode kann eine Untersuchung des grundsätzlichen Korrosionsverhaltens und / oder eine Quantifizierung des Korrosions- oder Degradationsfortschritts anhand elektrischer Größen wie Strom, Spannung (Potenzial) und Widerstand mit zumeist einfachen Probekörpern erfolgen. Nicht zuletzt aufgrund meist realitätsfremder, stark vereinfachter Umgebungsbedingungen ist eine hohe Interpretationswürdigkeit der Versuchsergebnisse gegeben, sodass eine Grundkenntnis der möglichen elektrochemischen Schädigungsmechanismen eines untersuchten Werkstoff-Elektrolyt-Systems vorhanden sein muss.

Korrosionsprüfungen werden in vielen Industriezweigen häufig durch Beaufschlagung der zu untersuchenden Werkstoffe mit zumeist chloridhaltigen Elektrolyten abgebildet. In der Werkstoffqualifikation der Automobilindustrie werden Proben, Bauteile, Baugruppen oder Komplettfahrzeuge in Kombination mit wechselnden Kondensationsbedingungen mit Feucht- und Trockenzyklen sowie unterschiedlichen Temperaturen in Klimakammern unter voller Kontrolle der Umgebungsbedingungen getestet. Eine im Hinblick auf die Regelparameter begrenzte Ausnahme bilden Freibewitterungsversuche unter atmosphärischen Bedingungen mit wahlweise verschärfender Beaufschlagung mit chloridhaltigen Elektrolyten. Neben einer Beurteilung der Korrosionsausprägungen nach Augenschein und Bewertung nach bestimmten Kriterien, wie z. B. Häufigkeit einzelner Korrosionserscheinungen oder Ausdehnung geschädigter Bereiche, liefert eine gravimetrische Differenzwägung bei metallisch-blanken Oberflächen einen quantifizierbaren Masseverlust pro Flächeneinheit und Expositionsdauer. Im Sinne der Werkstoff- und Korrosionsforschung ist es, auch in Verbindung mit elektrochemischen Methoden, möglich, anhand von Korrosionsprüfungen Schadensmechanismen zu verstehen und deren Erscheinungsform darzustellen und den Schädigungsfortschritt aufzuzeigen.

Umweltsimulationen sind zumeist Baugruppen- oder Systemgesamtprüfungen mit definierter elektrochemisch-chemisch-mechanischer Komplexbeanspruchung. Diese in der Regel unwirtschaftlichste, weil aufwändigste Labormethode zur Untersuchung des Korrosions- und Degradationsverhaltens bieten einen hohen Übertragbarkeitsgrad auf reale Beanspruchungsbedingungen.

Die praxisrelevantesten Ergebnisse erzeugt ohne Zweifel die sehr zeit- und kostenintensive Felderprobung von Gesamtsystemen im für das System bestimmten Umfeld.

Generell ist das Ziel, Umweltsimulationen und Felderprobungen aus Kostengründen zu minimieren oder zu vermeiden. Auf Basis langjähriger, parallel zur Durchführung von

Korrosionsprüfungen, gesammelter Erfahrung aus dem Feldeinsatz kann auf Basis einer Übertragbarkeitsbetrachtung eine mit einer gewissen Unsicherheit behaftete Abschätzung von Lebensdauern erfolgen. Grundlage dafür ist die Existenz und Kenntnis von versuchsmethodenunabhängigen Schädigungsmechanismen sowie eine ähnliche Ausprägung von Korrosions- und Degradationsmerkmalen im Feld sowie im Labor. Die Untersuchung charakteristischer Merkmale kann, bei genauer Kenntnis der spezifischen Umgebungsbedingungen, begleitend mittels elektrochemischer Methoden erfolgen.

2.6.1 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Der Begriff der Elektrochemie beschreibt ein Spektrum an Untersuchungsmethoden, das an viele Naturwissenschafts- und Ingenieursdisziplinen angrenzt. Im Allgemeinen kann dadurch eine Wissenschaft umschrieben werden, die den Elektronenaustausch an Phasengrenzen beschreibt und chemische sowie elektrische Prozesse unter Beteiligung von Ionen erfasst [74].

Elektrochemische Methoden im Sinne der Korrosionsforschung sehen typischerweise die Untersuchung von Ionen- und Elektronenaustauschvorgängen an Metall-Elektrolyt-Grenzflächen im Zuge von Werkstoffauflösungs- oder Abscheidungs Vorgänge vor. In Laborversuchen wird zumeist in elektrochemischen Messzellen ein zu untersuchender, leitfähiger Werkstoff in einen spezifischen Elektrolyten getaucht und mittels einer Zwei- oder Dreielektrodenanordnung eine Beeinflussung und / oder Aufzeichnung von Strömen und Spannungen (Potenzialen) durchgeführt. Generell bieten elektrochemische Untersuchungen ein effektives Hilfsmittel, einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Korrosionskinetik vorliegender Werkstoff-Elektrolyt-Systeme zu liefern.

Zu den bekanntesten elektrochemischen Methoden zur Charakterisierung des Verhaltens von leitfähigen, zumeist metallischen Werkstoffoberflächen infolge äußerer, korrosiver Einflüsse zählen [75, 76, 77, 78]

- die Messung des Freien Korrosionspotenzials E_{Cor} ,
- potenziodynamische Polarisationsversuche und die
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Die einfachste Methode der Messung des Freien Korrosionspotenzials E_{Cor} bedingt eine Zweielektrodenanordnung aus dem zu untersuchenden Werkstoff, der Arbeitselektrode (AE), und einer Bezugselektrode (BE). Ohne äußere Einwirkung eines Fremdstroms stellt sich unter Auflösung des Werkstoffs eine Spannung, das sogenannte Freie Korrosionspotenzial, ein. Dieses beschreibt einen zeitabhängigen Gleichgewichtszustand der Werkstoffoberfläche in der Elektrolytlösung ohne äußere Polarisierung (Summenstrom $I = 0$). Im Freien

Korrosionspotenzial sind die Teilströme der anodischen und kathodischen Teilreaktion betragsmäßig gleich groß. Je nach Korrosionssystem stellt sich ein stationärer Wert nach kurzer Zeit ein, oder im Falle eines transienten Systems erst nach sehr langen Zeiten. Das Freie Korrosionspotenzial dient als Basis einer ersten Einschätzung der Elektronegativität eines Werkstoff-Elektrolyt-Systems und bildet einen Ausgangspunkt für nachfolgende potenziodynamische Polarisationsversuche oder elektrochemische Impedanzmessungen.

Potenziodynamische Polarisationsversuche ermöglichen die Untersuchung des polarisationsabhängigen Korrosionsverhaltens metallischer Werkstoffe in Elektrolyt-Lösungen. Diese Methode bedingt eine Dreielektrodenanordnung, in der eine zwischen der Arbeitselektrode (AE) und inerten Gegenelektrode (GE) anliegende Spannung U geregelt wird. Diese wird so lange geändert, bis sich das vorgegebene Potential E in der Messzelle eingestellt hat, das zwischen der Arbeitselektrode (AE) und Bezugselektrode (BE) gemessen wird, Bild 3. Die aufgezeichnete Messgröße ist der sich einstellende Strom I .

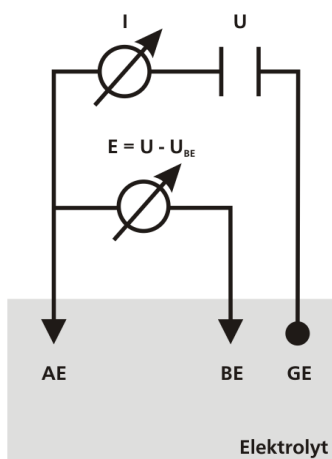


Bild 3 Schematische Dreielektrodenanordnung für elektrochemische Messungen

AE = Arbeitselektrode (Werkstoff)

BE = Bezugselektrode

GE = Gegenelektrode, inert (Platin, Kohlenstoff)

Die Polarisation erfolgt, zumeist ausgehend vom Freien Korrosionspotenzial, in kathodische und anodische Richtung. Ergebnis ist eine Strom-Spannungskurve oder eine über die Versuchsfläche normierte Stromdichte-Potenzialkurve, die das Werkstoffverhalten unter erzwungenen Polarisationsbedingungen z. B. durch galvanische Elementbildung in einem spezifischen Elektrolyten beschreibt. Abhängig vom untersuchten Werkstoff und verwendeten Elektrolyten ergeben sich unterschiedliche Kurvenverläufe.

Durch eine Umkehr der Polarisationsrichtung nach erfolgter anodischer Polarisation und Rückkehr zum anfänglichen Potenzialwert in kathodischer Richtung kann mittels anschließender, mehrfacher Wiederholung eine zyklische potenziodynamische Polarisation realisiert werden. Bei jedem erfolgten Zyklus stellt sich eine fortlaufende, irreversible Schädigung des Oberflächenzustands ein, die abhängig vom Polarisationsbereich erfahrungsgemäß deutlich größer sein kann, als die einer im Freien Korrosionspotenzial auftretenden

Korrosion ohne Polarisation. Nach Durchfahren des ersten Zyklus liegt demnach nicht mehr der ursprüngliche Oberflächenzustand vor. Insbesondere bei deckschichtbildenden Systemen kann dieser Effekt aber genutzt werden, um das Passivierungs- und Repassivierungsverhalten bei wiederholter Korrosionsbeanspruchung zu untersuchen. Vereinfachend lässt sich über das erste faradaysche Gesetz aus der Höhe des sich einstellenden Stroms der anodischen Teilreaktion auf den sich proportional einstellenden Masseverlust schließen.

Mittels der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird in einer Dreielektrodenanordnung, ähnlich den potenziodynamischen Polarisationsversuchen, eine Polarisation der Werkstoffoberfläche aus dem Freien Korrosionspotenzial heraus durchgeführt. Davon grundlegend abweichend basiert die Elektrochemische Impedanzspektroskopie auf einer sinusförmigen Potenzialanregung mit geringer Spannungsamplitude um ein definiertes Polarisationspotenzial, oftmals dem Freien Korrosionspotenzial E_{Cor} , mit wechselnder Frequenz f . Die darauf folgende Stromantwort des Systems ist, entgegen einer rein ohmschen Abhängigkeit, frequenzabhängig um einen Phasenwinkel ϕ verschoben. Aus dem aufgeprägten Potenzial E und dem Phasenwinkel ϕ ergibt sich über den Strom I die komplexe Größe des Wechselstromwiderstands bzw. der Impedanz Z . Voraussetzung für die Anwendung dieser Vorgehensweise ist die Annahme einer linearen Beziehung von Strom und Spannung (Potenzial) über das ohmsche Gesetz, die im Bereich kleiner Spannungsamplituden näherungsweise gegeben ist [70]. Aufgrund dieser Annahme der Linearität kann über eine Betragsbildung der Impedanz $|Z|$ auf einen frequenzabhängigen Widerstand R geschlossen werden.

Die Auftragung kann im Nyquist-Diagramm oder im doppeltlogarithmischen Bode-Diagramm erfolgen. Im Nyquist-Diagramm wird der Realteil der Impedanz über dem Imaginärteil aufgetragen. In der Ergebnisdarstellung von Korrosionsuntersuchungen resultiert daraus die Ausbildung kreisförmiger Kurvenverläufe in der komplexen Zahlenebene. Im meist anschaulicheren Bode-Diagramm wird der Betrag der Impedanz $|Z|$ und der Phasenwinkel ϕ über der Frequenz f aufgetragen.

Anhand der Parallel- und Reihenschaltung einfacher elektrotechnischer Elemente wie Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten lässt sich ein elektrisches Ersatzschaltbild erstellen, das die Systemantwort des vorliegenden Werkstoff-Elektrolyt-Systems abbilden kann [79, 80]. Aus dieser physikochemischen Modellbildung und Auswertung kann auf elektrochemische Austauschprozesse an einzelnen Phasenübergängen im Gesamtsystem geschlossen werden. Diese Phasenübergänge können z. B. Grenzflächen der untersuchten Oberfläche zum Elektrolyt oder Übergänge anderer Grenzflächen von natürlichen Deckschichten oder applizierten Überzügen und Beschichtungen zum Elektrolyt oder zum Substrat sein.

Grundsätzlich ist zu beachten, dass ein Messergebnis mit möglicherweise mehreren verschiedenen Ersatzmodellen mathematisch abgebildet werden kann, aber nur eins plausibel und physikochemisch korrekt die tatsächlichen elektrochemischen Vorgänge abbildet. Daher ist eine Grundkenntnis des vorliegenden Korrosionssystems – der Elektrolyte, der Werkstoffe und etwaiger Oberflächenmodifikationen – grundlegend vonnöten. Des Weiteren sollte ein Modell definitionsgemäß aus so wenigen Elementen wie nötig bestehen [80, 81].

Der wesentliche Vorteil der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie gegenüber potenziodynamischen Polarisationsversuchen ist die deutlich geringere Einflussnahme auf das Korrosionsverhalten des Werkstoff-Elektrolyt-Systems durch eine nur geringe Polarisierung aus dem Freien Korrosionspotential. Daher können mittels dieser Methode Aussagen zum dynamischen Verhalten eines Werkstoffs unter korrosiven Bedingungen nahe des unpolarisierten Zustands E_{Cor} getroffen werden. Die zusätzliche Schädigung der Oberfläche durch die Messung wird deutlich minimiert. Einschränkend muss berücksichtigt werden, dass streng genommen keine Änderung des Werkstoff-Elektrolyt-Systems während der Messung eines Spektrums von etwa 15 – 30 Minuten auftreten darf. Dies muss bei stark transienten Systemen berücksichtigt werden.

Insbesondere bei organisch beschichteten Oberflächen ist die Elektrochemische Impedanzspektroskopie die Methode der Wahl, weil eine übermäßige Polarisierung beschichteter Werkstoffe lediglich eine verstärkte Unterkorrosion des Substrats hervorrufen würde und Aussagen zu den Eigenschaften der nichtleitenden Schicht nur eingeschränkt getroffen werden könnten. Des Weiteren kann aufgrund der physikochemischen Auswertung eine detaillierte Analyse eines vorliegenden Systems mit Identifizierung und Quantifizierung einzelner Teilprozesse an Phasengrenzen stattfinden. So kann sowohl das Degradationsverhalten der Schicht als auch das Korrosionsverhalten des Substrats an Fehlstellen, wie z. B. Poren oder Verletzungen der Schicht, untersucht werden [82].

2.6.2 Korrosionsprüfungen

In der praktischen Anwendung im industriellen Umfeld werden vor allem Korrosionsprüfungen zur Charakterisierung blanker und geschützter Werkstoffoberflächen herangezogen. Diese zumeist in einer Laborumgebung in Korrosions- und Klimakammern durchführbaren Klimaprüfungen sorgen durch reproduzierbare in Normen festgeschriebene Prüfbedingungen. Dabei werden korrosionsförderliche Agenzien unter gleichbleibenden oder gezielt veränderten Umgebungsbedingungen beaufschlagt. Meist werden diese Korrosionsprüfungen eingesetzt, um eine vergleichende Betrachtung unterschiedlicher Werkstoffe und / oder Oberflächenmodifikationen durchzuführen.

Bekannte und im europäischen Raum häufig eingesetzte Prüfmethoden sind z. B.:

- Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 (NSS, ASS, CASS)⁴
- Klimawechselprüfung nach DIN 50017
- Schwefelsaure Klimaprüfung nach DIN EN ISO 6988 und DIN 50018
- Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415

⁴ NSS = Neutrale Salzsprühnebelprüfung, ASS = Essigsäure Salzsprühnebelprüfung, CASS = Kupferbeschleunigte, essigsäure Salzsprühnebelprüfung

Spezielle, in der Automobilindustrie angewendete Korrosionsprüfungen, sind zumeist Varianten aus kombinierten Salzsprühnebel- und Klimawechselprüfungen, wie z. B. dem SCAB⁵-Test des Automobilherstellers Volvo (ISO 11474).

Grundsätzlich wird anhand von Klimaprüfungen eine zur atmosphärischen Korrosion häufig erhöhte Korrosionsbeanspruchung mit stark beschleunigtem Korrosionsfortschritt generiert.

Eine davon unterschiedliche Variante von Korrosionsprüfungen ist die atmosphärische Auslagerung von Werkstoffen im Rahmen von Freibewitterungsprüfungen. Bei diesen wird eine längerfristige, standortgebundene und wetterlagenabhängige korrosive Beaufschlagung unter möglicherweise praxisnahen, aber weniger reproduzierbaren Bedingungen erzielt. Eine Verschärfung durch zusätzliche, intervallartige Beaufschlagung mit chloridhaltiger Elektrolyt-Lösung ist möglich. Im europäischen Raum bekannte Prüfungsnormen sind z. B. die Freibewitterung

- nach VDA-Prüfblatt 621-414 und
- nach DIN 55665.

Im Sinne einer möglichst praxisnahen Abbildung der Beaufschlagungsbedingungen im Feldeinsatz werden im automobilen Umfeld bevorzugt Prüfbedingungen mit sequenziell wechselnden Nass- und Trockenzyklen sowie optional korrosionsbeschleunigter Salzbeaufschlagung gewählt. Aus der Erfahrung heraus hat sich, insbesondere bei metallisch-blanken Werkstoffen, gezeigt, dass eine konstante Beaufschlagung mit chloridhaltigen Elektrolyten nicht immer eine gute Korrelation zu den Ausprägungen der Korrosionserscheinungen und der Höhe des Masseabtrags aus dem Feldeinsatz darstellt [83, 84]. Speziell der zyklische Wechsel von Feuchte und Normalklima ermöglicht eine Abtrocknung der Oberflächen, in der eine Repassivierung durch Neubildung von Deckschichten erfolgen kann. Zum anderen kann dies aber auch zu einer Aufkonzentration korrosionsförderlicher Agenzien führen, die eine lokale Verschärfung der Korrosionsbedingungen bewirken.

Einfache Salzsprühnebelprüfungen werden häufig nur zur vergleichenden Bewertung verschiedener Lackvarianten herangezogen.

⁵ SCAB = Simulated Corrosion Atmospheric Breakdown

2.7 Zusammenfassung Stand der Technik

Aluminiumknetlegierungen sind etablierte Konstruktionswerkstoffe des klassischen werkstofflichen Leichtbaus, die im Automobilbereich in der Struktur- und Außenhaut ihre Anwendung finden. In Multimaterial-Bauweise kann in Verbindung mit Magnesiumknetlegierungen ein deutlich gesteigertes Leichtbaupotenzial erzielt werden. In mechanisch gefügter oder geklebter Ausführung wurden Verbunde aus Aluminiumblech und Magnesiumguss bereits erfolgreich großserientechnisch in der Automobilindustrie umgesetzt. Insbesondere das kosteneffiziente und gut automatisierbare Schmelzschweißen findet in der Automobilindustrie für artgleiche Werkstoffpaarungen wie z. B. Stahl / Stahl oder Aluminium / Aluminium eine große Verbreitung. Mischverbindungen aus der Werkstoffpaarung Stahl / Aluminium wurden bereits erfolgreich hergestellt, wobei die Fügestrategie eine bevorzugte Aufschmelzung der Aluminiumlegierung vorsieht und eine mechanische Umklammerung des Stahls stattfindet. Durch geeignete schmelzmetallurgische Fügeverfahren könnten wettbewerbsfähige Werkstoffverbunde ebenso zur technologischen Verbreitung der bisher hauptsächlich in Gusskonstruktionen zu Anwendung kommenden Magnesiumlegierungen beitragen.

Bisher sind kaum Versuche eine geschweißte Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumknetlegierungen herzustellen veröffentlicht. Hinsichtlich der metallurgischen Eigenschaften der beiden Werkstoffe und der Prozessführung beim Schweißen stellt das stoffliche Fügen der beiden deckschichtbildenden Leichtmetalle eine große Herausforderung an die Schweißtechnik dar. Die Bildung spröder Phasen kann zu großen Härtesprüngen führen, die aufgrund der daraus folgenden Risse in der Schweißnaht eine Verminderung der mechanischen Festigkeitseigenschaften zur Folge haben. Veröffentlichte Ergebnisse zur Laserschweißung von derartigen Mischverbunden indizieren nur geringe Zugfestigkeiten von etwa 32 MPa mit Brüchen in der Schweißnaht. Insbesondere die Wahl eines geeigneten Schweißzusatzwerkstoffs und die Anwendung moderner, energiearmer Metall-Inertgas-Prozesse könnte durch eine geringe Wärmeeinbringung möglicherweise gezielt zur Beeinflussung der Ausbildung des Schmelzbades sowie zur Unterdrückung unerwünschter Phasen genutzt werden und sind Gegenstand aktueller Forschung.

Für die beiden unterschiedlich elektronegativen Fügepartner besteht bei einer stoffschlüssigen Verbindung die Gefahr der galvanischen Elementbildung. Bei einer derartigen Mischverbindung ist eine elektrische Isolation durch z. B. eine räumliche Trennung der Fügepartner oder einen Einsatz von Klebstoffen nicht gegeben. Eine weitere Möglichkeit der Verhinderung einer galvanischen Elementbildung ist die Verzögerung oder Vermeidung des Flüssigkeitszutritts an die Substratoberfläche. Mittels Oberflächenschutzmaßnahmen, wie z. B. dem Beschichten, kann somit einer Korrosion des Substratwerkstoffs entgegengewirkt werden.

In der Automobilindustrie wird in der Regel das kataphoretische Tauchlackieren als Grundierung für einen weiteren Lacksystemaufbau und erste korrosionsschützende Maßnahme angewendet. Das chemische Vorbehandeln und kataphoretische Tauchlackieren von Aluminium- und Magnesiumlegierungen wurde mittels kommerziell verfügbarer Prozesschemikalien und industriell nutzbarer Prozesse in der automobilen Serienproduktion bereits mit unterschiedlich hohem Anwendungsgrad umgesetzt. Berichte über eine gemeinsame Vorbehandlung und Beschichtung im wissenschaftlichen oder serientechnischen Umfeld existieren bis dato nicht. Das Vorbehandeln derartiger Mischverbindungen erfordert aufgrund unterschiedlicher Beständigkeiten der beiden Leichtmetallwerkstoffe in verschiedenen Umgebungsbedingungen eine sorgfältige Auswahl und Überprüfung der Übertragbarkeit kommerziell verfügbarer Prozesschemikalien auf die gefügte Verbindung. Ebenso muss eine Untersuchung der gemeinsamen Beschichtbarkeit erfolgen. Publiziertes Wissen zu derartigen Fragestellungen ist nicht verfügbar.

Eine gute Schutzwirkung organischer Schutzschichten auf zumeist Stahlsubstraten wird in der Literatur anhand des Gesamtwiderstands von größer $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ angegeben. Degradieren derartige Lacksysteme infolge korrosiver Einwirkung, tritt Unterkorrosion und daraus folgende Blasenbildung und Enthftung auf.

Eine Charakterisierung des Korrosions- und Korrosionsschutzverhaltens beschichteter Werkstoffe kann kosteneffizient, in relativ kurzen Zeiträumen, mittels labortechnischer Korrosionsprüfungen oder elektrochemischer Methoden erfolgen. Dazu zählen Klimaprüfungen mit wechselnden Feuchte- und Trockenzyklen und die atmosphärische Freibewitterung sowie die potenziodynamische Polarisation und die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Insbesondere die Elektrochemische Impedanzspektroskopie eignet sich durch die Möglichkeit der physikochemischen Auswertung einzelner Teilreaktionen an Phasengrenzen und aufgrund ihrer geringen Einflussnahme auf das Werkstoff-Elektrolyt-System, ohne übermäßige Auflösung des Substratwerkstoffs, besonders gut, um eine Untersuchung des Korrosionsverhaltens der metallisch-blanken Werkstoffe und eine Charakterisierung des Korrosionsschutzes und des Degradationsverhaltens der Beschichtung durchzuführen. Die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse sind in der Regel auf organisch lackierten Stahlwerkstoffen beschränkt. Eine Aufgabenstellung in dieser Arbeit ist daher durch die Anpassung und Weiterentwicklung elektrochemischer Methoden zur Untersuchung beschichteter Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe gegeben.

Fazit:

Die industrielle Anwendung stoffschlüssig gefügter Aluminium-Magnesium-Mischverbunde unter korrosiven Umgebungsbedingungen ist maßgeblich von der Interaktion der elektronenleitend verbundenen, artfremden Werkstoffe geprägt sowie von der Notwendigkeit und Möglichkeit kostengünstige, verfügbare korrosionsschützende Maßnahmen aufzubringen.

Eine umfassende Untersuchung stoffschlüssig gefügter Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe hinsichtlich

- des gemeinsamen Vorbehandlungs- und Beschichtungsverhaltens unter Verwendung verfügbarer Prozesse und Prozesschemikalien sowie
- des Degradations- und Korrosionsverhaltens unter Berücksichtigung der Einflüsse korrosiver Triebkräfte und galvanischer Elementbildung

wurde bisher nicht publiziert. Im Hinblick auf einen industriellen Einsatz dieser Werkstoffverbunde im automobilen Umfeld sind diese Fragestellungen aber von großem Interesse für Beschichter, Werkstoffhersteller und die Chemieindustrie. Ergebnisse angepasster elektrochemischer Methoden in Verbindung mit standardisierten Korrosionsprüfungen können dem Anwender ein besseres Verständnis zum Kurz- und Langzeitdegradationsverhalten derartig beschichteter Werkstoffverbunde unter Bewertung der dominanten Mechanismen geben. Insbesondere die Elektrochemische Impedanzspektroskopie kann in der Produktentwicklung und Produktkontrolle eine sinnvolle Methode zur zeitnahen Ermittlung quantifizierbarer Kenngrößen darstellen.

Bedarf ist im Rahmen einer zielgerichteten Unterstützung von Produktentwicklungsprozessen bezüglich der Qualifizierung von Vorbehandlungs- und Beschichtungskonzepten auf gefügten Werkstoffverbunden noch vorhanden. Dies beinhaltet eine auf die jeweilige Werkstoffkombination angepasste sinnvolle Herangehensweise bezüglich der Auswahl der Methoden, der Versuchsparameter und der Elektrolytauswahl.

3 Experimentelles

3.1 Untersuchte Werkstoffe

Die Wahl der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werkstoffhalbzeuge und Legierungen wurde durch den Fokus auf Anwendungen im automobilen Karosseriebereich maßgeblich beeinflusst. Die warmushärtenden Aluminiumlegierungen der 6000er Serie sind in den Bereichen Karosserieblech und Fahrzeugstruktur aus werkstoffleichtbaulichen Gründen sowie aufgrund der guten Schweißseignung und Korrosionseigenschaften etabliert.

Durch aktuelle Entwicklungen, wie z. B. das Gießwalzen, sowie verbesserte Oberflächenqualitäten und Reinheiten, werden die u. a. aufgrund der hexagonalen Gitterstruktur und damit einhergehenden schlechten Umformbarkeit in der klassischen Walzproduktion sehr teuren Magnesiumknetlegierungen auch für den Einsatz im Karosserieblechbereich attraktiver. Im Gießwalzverfahren wird nahezu ausschließlich AZ31 verarbeitet und in der aktuellen Forschung weiter optimiert [9].

Tabelle 1 Übersicht über die untersuchten Werkstoffe

Werkstoff	AZ31B (DDQ150) MgAl3Zn1	AA6016 (EN AW 6016) AlMg0.4Si1.2
Hersteller	MgF Magnesium Flachprodukte ⁶	ThyssenKrupp Metallcenter ⁷
Herstellung	gießgewalzt	gewalzt
Blechdicke [mm]	1,8	2
Oberflächenzustand	warm gewalzt	texturiert (EDT) ⁸
Wärmebehandlungszustand	O ⁹	T4 ¹⁰

3.1.1 Werkstoffzusammensetzung – chemische Elementanalyse

Anhand einer stichprobenartigen chemischen Elementanalyse der ausgewählten Werkstoffe mittels Funken-Emissions-Spektralanalyse (FESA) konnte die Einhaltung der jeweiligen Werkstoff-Spezifikationen für AA6016 (EN AW6016 / AlMg0.4Si1.2) nach EN 573-3 und AZ31 (DDQ150 / MgAl3Zn1) nach DIN 1729 bestätigt werden. Die Menge an Aluminium in der Magnesiumknetlegierung AZ31 befindet sich jedoch am unteren Ende des Toleranzfeldes der Spezifikation.

⁶ MgF Magnesium Flachprodukte GmbH, Agricolastraße 24, 09599 Freiberg

⁷ ThyssenKrupp Metallcenter, Geschäftsbereich der ThyssenKrupp MetalServ GmbH, Am Oberwald 1, 76744 Wörth

⁸ Oberfläche mit einem Trockenschmierstoff (Multidraw Drylube E1) behandelt und wurde im Rahmen der Untersuchungen mittels alkalischer Natronlauge entfernt.

⁹ Wärmebehandelter Zustand: weichgeglüht und rekristallisiert

¹⁰ Wärmebehandelter Zustand: lösungsgeglüht, abgeschreckt und kalt ausgelagert

Dies ist, laut Aussagen des Herstellers¹¹, einer verbesserten Umformbarkeit der Legierung geschuldet. Die Aluminiumzugabe in Magnesiumlegierungen beeinflusst neben der Umformbarkeit der Legierung auch die Korrosionsbeständigkeit, die sich mit steigendem Aluminium-Gehalt verbessert.

Tabelle 2 Ergebnisse der Funken-Emissions-Spektralanalyse (FESA) und Sollwerte gemäß EN 573-3 bzw. DIN 1729

Werkstoff	Element [mass.-%]	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Ni
AZ31	Analyse	2,581	0,025	0,003	<0,002	0,321	Rest	0,662	-	-	<0,002
	Soll	2,5-3,5	≤0,1	≤0,03	≤0,1	0,05-0,4	Rest	0,5-1,5	-	-	≤0,005
AA6016	Analyse	Rest	1,31	0,209	0,061	0,133	0,382	0,013	0,024	0,017	<0,01
	Soll	Rest	1,0-1,5	0,5	0,2	0,2	0,25-0,6	0,2	0,1	0,15	-

3.1.2 Dokumentation des Oberflächenzustands

Die Oberfläche des gießgewalzten Halbzeugs der Magnesiumknetlegierung AZ31 weist die für Walzprodukte typische Orientierung der Oberflächentextur in Walzrichtung auf, Bild 4. Bei genauerer Betrachtung in höheren Vergrößerungen werden Bereiche mit gruppiert auftretenden Rissen in der Werkstoffoberfläche sichtbar, Bild 5. Dies resultiert offensichtlich aus einer lokal verschlechterten Umformbarkeit durch Kaltverfestigung ohne Rekristallisation bei Unterschreitung des Temperaturintervalls für das Warmwalzen. Diese Fehlstellen an der Werkstoffoberfläche können sich negativ auf das optische Erscheinungsbild einer nachfolgenden Beschichtung auswirken und Ursache einer ungleichmäßigen Schichtdickenverteilung sein. Magnesiumwerkstoffe sind aufgrund eines begrenzten Formänderungsvermögens der hexagonal dichtesten Gitterstruktur (hdp) bei niedrigen Temperaturen schlecht umformbar. Erst bei Überschreitung einer Temperatur von etwa 225 °C werden weitere Gleitebenen thermisch aktiviert, die ein Walzen mit erhöhten, industriell nutzbaren Umformgraden ermöglichen. Bei dem Knetwerkstoff AZ31 wird ein Warmwalztemperaturfenster von 250 – 450 °C angegeben [37].

Die gewalzte Oberfläche des Halbzeugs der Aluminiumlegierung AA6016 ist makroskopisch nicht eindeutig erkennbar, Bild 6. Dies folgt aus dem Endwalzen mit durch Funkenerosion aufgerauten Walzen (EDT), die eine Texturierung der Oberfläche mit definierter Rauheit bewirken und so ein verbessertes Schmierstoffaufnahmevermögen für anschließende Tiefziehprozesse im Karosserieblechbereich zu erzielen [48]. In höherer Vergrößerung wird die ursprüngliche Walzstruktur hingegen sichtbar, Bild 7.

¹¹ Persönliche Mitteilung, Hr. Dr. Teipel, MgF Magnesium Flachprodukte GmbH

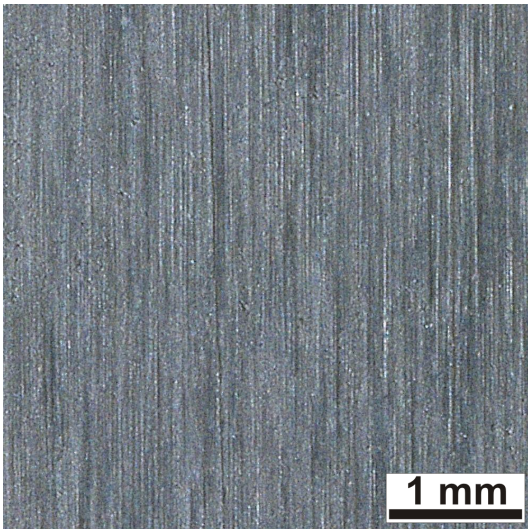


Bild 4 Makroskopische Oberflächenstruktur des gießgewalzten AZ31-Halbzeugs (V = 1:50)

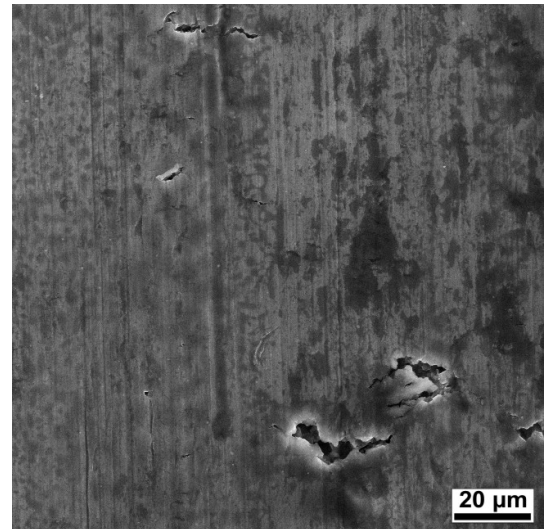


Bild 5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Halbzeugs AZ31, Rissige Oberfläche

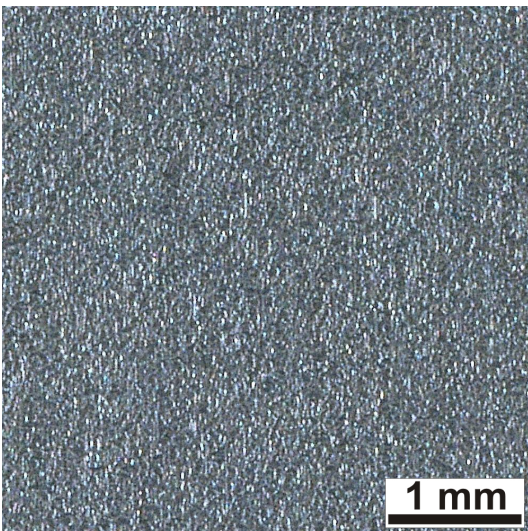


Bild 6 Makroskopische Oberflächenstruktur des gewalzten und texturierten AA6016-Halbzeugs (V = 1:50)

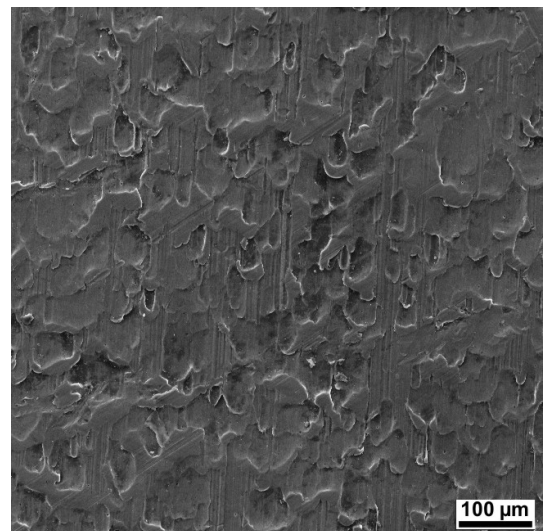


Bild 7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Halbzeugs AA6016, texturierte Oberfläche und sichtbare Walzstruktur

3.1.3 Gefügeausbildung

Die Ausprägung der Gefüge der gewalzten Knetlegierungen AA6016 und AZ31 wurde in metallografischen Längs- und Querschliffen ungeätzt und geätzt¹² untersucht. Das Gefüge der Aluminiumlegierung AA6016 ist im Zustand T4 durch die typische siliziumreiche β -Phase als Mg_2Si -Ausscheidungen charakterisiert [36, 85], Bild 8 und Bild 9. Die Korngröße beträgt nach ASTM E112 etwa G8.

¹² Ätzmittel für Aluminium: 1%-ige Natronlauge; Ätzmittel für Magnesium: Ethanol, Pikrinsäure, Essig, destilliertes Wasser

Im Schliffbild der Magnesiumlegierung AZ31 sind im ungeätzten Zustand oxidische Einschlüsse im Kernbereich des Blechwerkstoffs erkennbar, Bild 10. Im geätzten Zustand sind im Kernbereich teilweise sehr große, primär erstarrte Körner und eine für gewalzte AZ31-Halbzeuge typische Zwillingsbildung vorhanden [86], Bild 11. Das Gefüge besteht typischerweise aus α -Mischkristallen und vereinzelt mangan- und aluminiumreichen Ausscheidungen, Bild 12 und Bild 13.. Die Korngröße nach ASTM E112 beträgt etwa G11 bis G13.

Im Randbereich der beiden Blechwerkstoffe ist eine geringfügige Korngrößenfeinung durch den Walzprozess sichtbar. Auffällige, durch den Walzprozess langgestreckte Körner konnten nicht beobachtet werden. Dies ist auf die Wärmebehandlung der Werkstoffhalbzeuge nach dem Endwalzvorgang zurückzuführen (Rekristallisation), vgl. Tabelle 1.

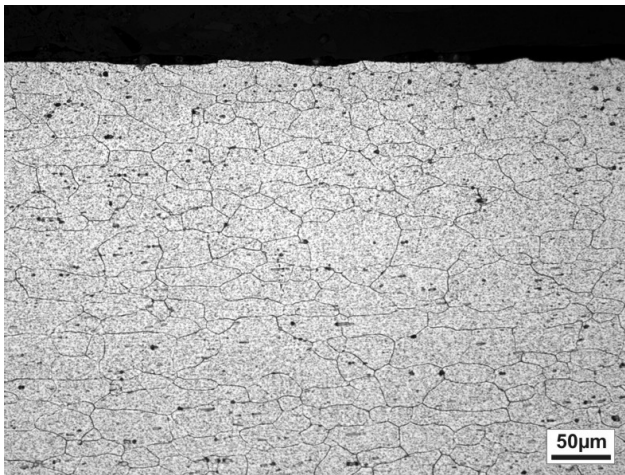


Bild 8 AA6016, metallografischer Längsschliff, Randbereich, geätzt

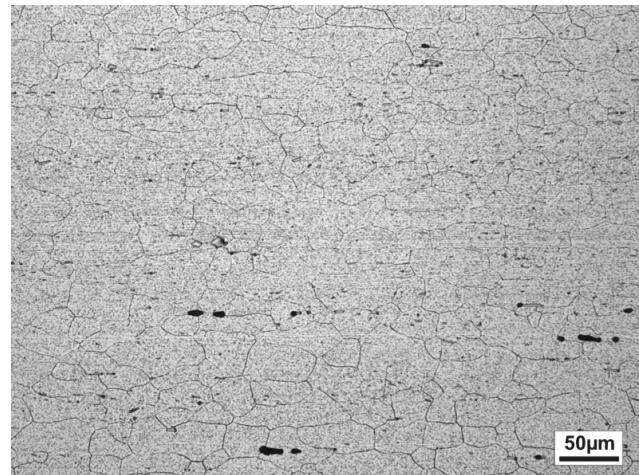


Bild 9 AA6016, metallografischer Längsschliff, Kernbereich, geätzt, Mg_2Si -Ausscheidungen

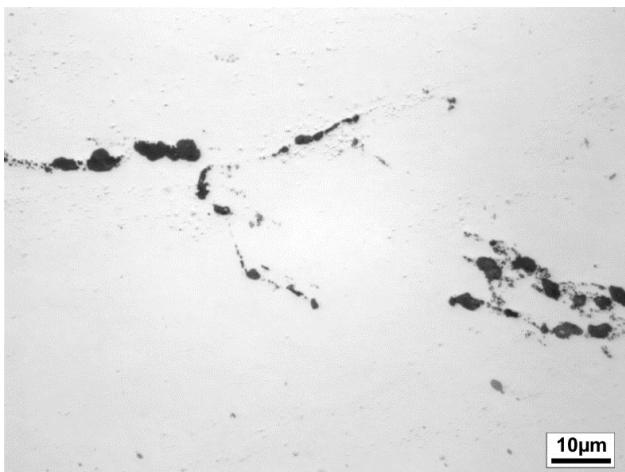


Bild 10 AZ31, metallografischer Querschliff, Kernbereich, ungeätzt, oxidische Einschlüsse

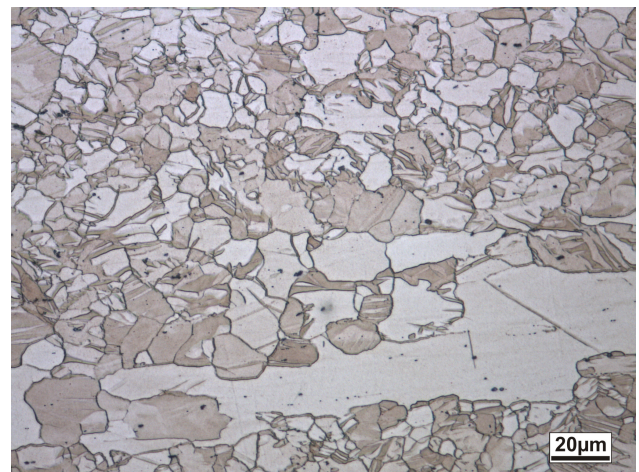


Bild 11 AZ31, metallografischer Querschliff, Kernbereich, geätzt, primär erstarrte Körner, Zwillingsbildung

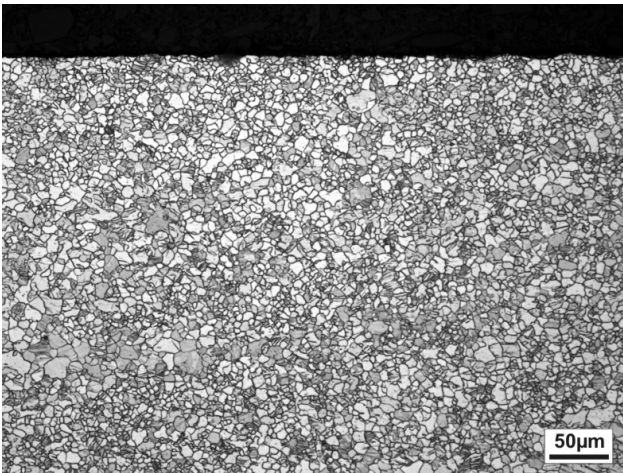


Bild 12 AZ31, metallografischer Längsschliff, Randbereich, geätzt

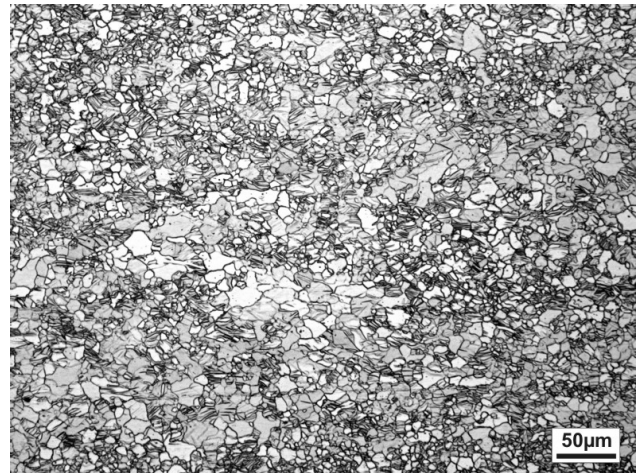


Bild 13 AZ31, metallografischer Längsschliff, Kernbereich, geätzt

3.2 Herstellung einer thermisch gefügten Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schweißverbindungen wurden am Institut für Schweißtechnik und Fügetechnik (ISF) der RWTH Aachen gefügt.

Aufgrund der verschiedenartigen metallurgischen Eigenschaften der Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe ergeben sich Problemstellungen in den Bereichen Löslichkeit, Schmelzpunkte und Gefügebildung. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Aluminium in Magnesium und umgekehrt kann nur eine geringe Aufmischung im Schmelzbad erfolgen, vgl. Kapitel 2.3. Die Gefahr einer Ausbildung festigkeitsmindernder, spröder Phasen in der magnesiumseitigen Anbindungszone erfordert zudem eine geschickte Prozessführung, um diese ungewünschten Phasen zu unterbinden. Ein bevorzugtes Aufschmelzen eines Fügepartners, wie dies bei Aluminium-Stahl-Schweißverbindungen praktiziert wird, ist aufgrund der nahezu identischen Schmelzpunkte von Aluminium und Magnesium nicht möglich.

Versuche eine Schweißverbindung mit den Fügepartnern AA6016 und AZ31 mit den Strahlverfahren Laserstrahlschweißen und Elektronenstrahlschweißen herzustellen, die ausreichende Zugfestigkeit im Bereich der Grundwerkstoffe¹³ aufweist, schlugen fehl [87]. Ursache war im Wesentlichen eine starke Verwirbelung der Schmelze in der Schweißzone und daraus resultierende große Härtesprünge bis Faktor 4 zwischen den spröden intermetallischen Phasen und dem umliegenden Gefüge. Einzig über das energiearme Lichtbogenschweißen (EWM-coldArc®) konnte, mithilfe eines in der Automobilindustrie üblichen Aluminium-Silizium Schweißzusatzwerkstoffs, über eine definierte Versuchsfüh-

¹³ Zugfestigkeiten nach Angabe der Hersteller: AA6016: $R_{m, AA6016} = 221 \text{ MPa}$; AZ31: $R_{m, AZ31} = 240 \text{ MPa}$

ung eine Schweißnaht erzeugt werden, die im Einzelversuch eine Zugfestigkeit von bis zu 100 MPa bei einer Bruchdehnung $< 2\%$ aufwies [87]. Der Bruch erfolgte stets entlang des Saums intermetallischer Phasen, welche sich an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht konzentrieren. Ein signifikanter Einfluss auf die Festigkeit der Fügeverbindung der unterhalb der Oberfläche befindlichen Poren konnte nicht nachgewiesen werden.

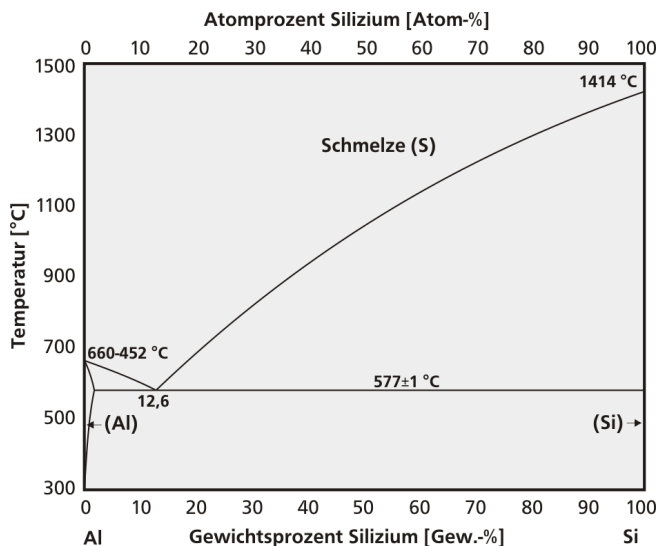


Bild 14 Phasendiagramm des Zweistoffsystems Aluminium und Silizium¹⁴

niedrigeren Schmelzpunkt des eutektischen Zusatzwerkstoffs AlSi12 (568 °C) zu AlSi5 (627 °C) und die weiterhin erhöhte Wärmeabfuhr durch die aktive Kühlung während des Schweißprozesses, Bild 14.

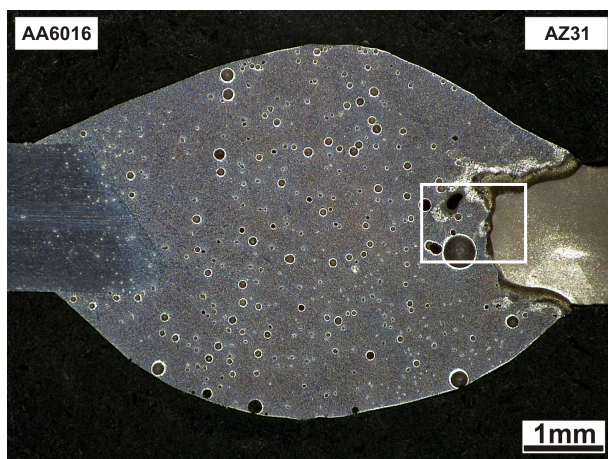


Bild 15 Geschweißte Verbindung im metallografischen Querschliff, Porosität, Saumbildung intermetallischer Phasen an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht [87]

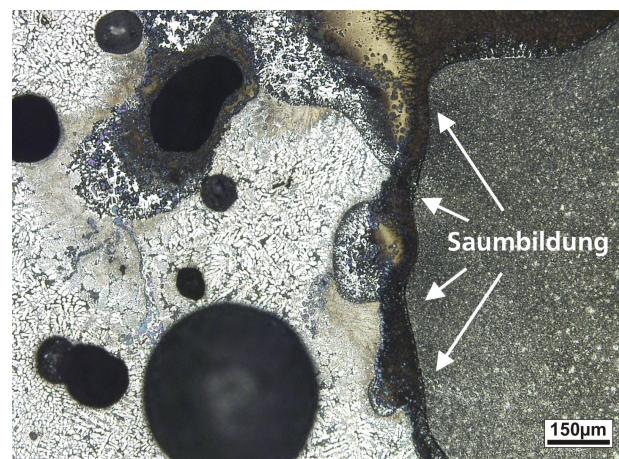


Bild 16 Geschweißte Verbindung im metallografischen Querschliff Detailaufnahme aus Bild 15, Saumbreite der intermetallischen Phasen bis minimal 50 µm (dunkler Saum im Bild) [87]

¹⁴ Nach ASM Metals Handbook Vol. 3, ASM International, 1992, 2-48

Zusätzlich treten nun Magnesium-Silizium-Ausscheidungen mit Konzentrationen von 47 – 50 % Silizium auf. Es ist davon auszugehen, dass im Rahmen dessen Magnesium auch als siliziumhaltige Ausscheidung abgebunden wird und somit die Ausbildung der β - und γ -Phasen vermindert. Die Kombination dieser Maßnahmen übte einen positiven Einfluss auf die Unterdrückung der spröden, intermetallischen Phasen aus und resultierte in einer minimalen Saumbreite von etwa $50\ \mu\text{m}$ [88], Bild 15 und Bild 16. Eine weitere Reduzierung der Saumbildung und in dieser Folge Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Schweißverbindung ist Gegenstand aktueller Forschung¹⁵.

Tabelle 3 Optimierte Schweißparameter des energiearmen Lichtbogenverfahrens

Parameter	Variable	Wert
Brennerstellung (Drehwinkel)	β	18° zur Vertikalen
Abstand zur Fügekannte	ΔX_{Al}	1 mm auf Aluminiumseite
Schweißgeschwindigkeit	v_s	0,3 m/min
Schweißdrahtvorschubgeschwindigkeit	V_D	4,1 m/min
Schweißdrahtdurchmesser	d_D	1,2 mm
Schweißzusatzwerkstoff		AlSi12 (S Al 4047) ¹⁶
Abstand des Kontaktrohrs zum Werkstück (Stickout)		12 mm
Schutzgas		100 % Argon
Sonstiges		Aktive Wasserkühlung

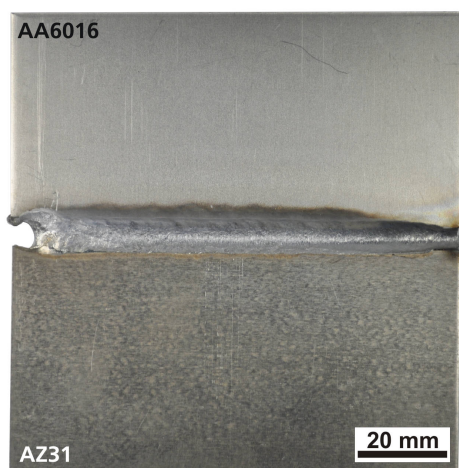


Bild 17 Fotografische Aufnahme der geschweißten coldArc®-Verbindung, AA6016 / AZ31 / AlSi12, Schweißnahtoberseite

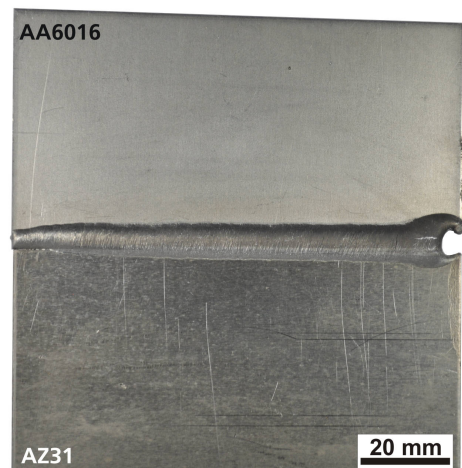


Bild 18 Fotografische Aufnahme der geschweißten coldArc®-Verbindung, AA6016 / AZ31 / AlSi12, Schweißnahtunterseite

¹⁵ Forschungsaktivitäten des Instituts für Schweißtechnik Fügetechnik (ISF) der RWTH Aachen

¹⁶ Bezeichnung nach EN ISO 18273, Drahtwerk Elisental W. Erdmann GmbH & Co., Werdohler Straße 40, 58809 Neuenrade

3.3 Oberflächenbehandlung – Reinigung und Haftgrundvermittlung anhand kommerziell verfügbarer Prozesse und Prozesschemikalien

Ausgangssituation der Oberflächenbehandlung im Rahmen dieser Arbeit war die Verwendung kommerziell verfügbarer Prozesschemikalien und eine Übertragung der jeweiligen Prozesse auf die Aluminium-Magnesium-Mischverbindung. In Zusammenarbeit mit der Firma Chemetall GmbH¹⁷ wurden praxisrelevante Chemikalien ausgewählt und die Prozessgrößen anhand von Vorversuchen abgestimmt, Tabelle 4 und Tabelle 5.

Tabelle 4 Ausgewählte Oberflächenvorbehandlungsverfahren bzw. -produkte

	Prozessschritt	Handelsname	Prozessart	pH-Wert
1	alkalisches Entfetten	Gardoclean® T 5378	tensidisch-alkalisch	~9,5-10,0
2	saures Beizen	Gardoclean® T 5491	schwefelsauer	~1,0-1,5
3.a	Haftvermitteln	Gardobond® X 4729	Ti/Zr-Fluorid, Konversion	1,0-1,8 ¹⁸
3.b		Oxsilan® 9802	Silan, Sol-Gel-Prozess	3,5-4,5 ¹⁹

Die gewählten Haftvermittlungslösungen sind prinzipiell für sowohl Aluminium- als auch Magnesiumwerkstoffe einsetzbar²⁰ und verbessern die Gleichmäßigkeit der Oberfläche und die Adhäsionseigenschaften als Vorbereitung für nachfolgende Lackschichten. Die Anwendbarkeit auf spezielle Legierungen und die Übertragung auf schmelzmetallurgisch hergestellte Mischverbindungen und deren geänderter Gefüge- und Oberflächenstrukturen in der Schweißzone wurden eingehend überprüft [87].

Die Konversionsbehandlung Gardobond® mit Titan-Zirkon-Fluoriden beruht auf einem dreistufigen Mechanismus aus Abbeizen der obersten Schichtlagen des Substratwerkstoffs von z.B. Aluminium- oder Magnesiumoxiden, Hydrolyse und Komplexierung der Substrationen mit Zirkonfluoriden und schließlich der Ausfällung von hydratisierten Oxiden des Aluminiums, Komplexbildner und anderen Lösungsbestandteilen [89]. Es entsteht eine transparente Dünnschicht mit einer Schichtauflage von etwa 2 – 30 mg / m² Titan bzw. Zirkon auf Aluminiumwerkstoffen und 30 – 80 mg / m² auf Magnesiumwerkstoffen [90].

Das Oxsilan®-Verfahren basiert auf funktionellen Organo-Silan-Polymeren, die sich in Verbindung mit hydratisierten Oxiden, die an zuvor gereinigten Metalloberflächen vorhanden sind, durch Chemisorption an den Metallsubstraten bei Raumtemperatur kondensieren und kovalente Bindungen aufbauen [91]. Die amorphe, dünne Schicht aus „Polysiloxanen“ besitzt ein Schichtgewicht von etwa 20 – 200 mg/m² mit einer Dicke von 10 – 100 nm [90, 91].

¹⁷ Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, D-60487 Frankfurt am Main

¹⁸ Betriebsanleitung Chemetall Gardobond® X 4729

¹⁹ Betriebsanleitung Chemetall Oxsilan® 9802

²⁰ Persönliche Mitteilung, Hr. Dressler, Hr. Wendel, Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, 17.08. 2009

Tabelle 5 Prozessablauf und Prozessmittel der Oberflächenvorbehandlung

	Prozessschritt	Prozesschemikalien	Prozessparameter	Zusammensetzung
1	alkalisches Entfetten	Gardoclean® T 5378	10 min, 55 °C	35 g/l T 5378 ²¹
2	Spülen, Tauchen	Deionat	0,5 min, 23 °C	-
3	saures Beizen	Gardoclean® T 5491	1 min, 40 °C	6,5 g/l T 5491 + 0,15 g/l H 7258 ²²
4	Spülen, Tauchen	Deionat	0,5 min, 23 °C	-
5.a	Haftvermitteln	Gardobond® X 4729	1 min, 45 °C	68 g/l X 4729A + 65 g/l X 4729B ²³
5.b		Oxsilan® 9802	1 min, 23 °C	18 g/l 9802 + 7 g/l 9920 + H7271 ²⁴
6	Spülen, Sprühen	Deionat	0,25 min, 23 °C	-
7	Trocknen	-	-	-

Mit den aus Vorversuchen ermittelten Parametern wurde bei dem kombinierten Reinigungsprozess aus Entfetten und Beizen im Mittel ein Massenabtrag von 3,4 g/m² bei der Magnesiumlegierung AZ31 erzielt. Die Aluminiumlegierung AA6016 erfuhr mit durchschnittlich 0,4 g/l²⁵ einen deutlich geringeren Abtrag. Die Massenabträge der geschweißten Verbindung entsprachen in etwa dem Mittelwert der beiden Legierungen [87].

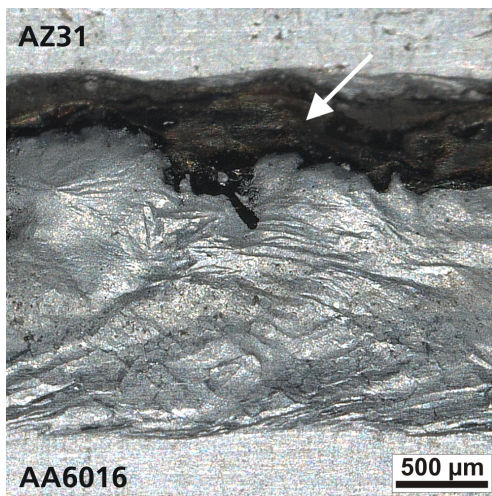


Bild 19 Schwarzer Belag an der Anbindung der Magnesiumlegierung an die Schweißnaht (V = 1:50)

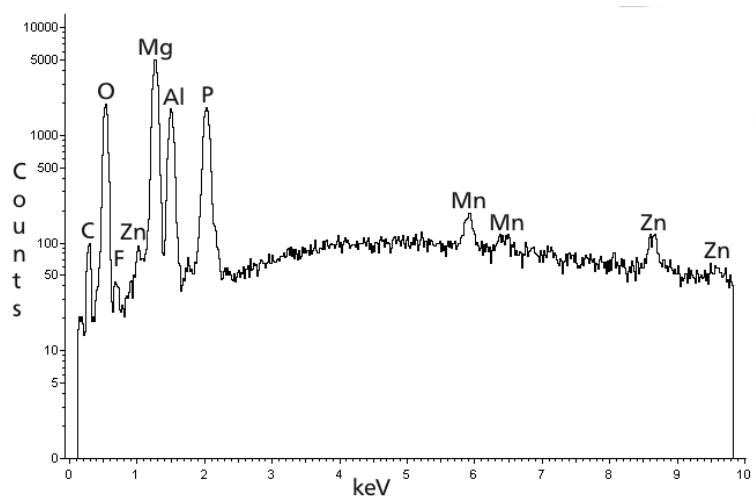


Bild 20 Messdiagramm des phosphathaltigen Belags mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

²¹ Betriebsanleitung Chemetall Gardoclean® T 5378: Badansatz mit 20-50 g/l, Badtemperatur 50-75 °C, Prozesszeit 2-10 Minuten

²² Betriebsanleitung Chemetall Gardoclean® T 5491: Badansatz mit 10-25 g/l, Badtemperatur 40-55 °C, Prozesszeit 1-10 Minuten

²³ Persönliche Mitteilung, Hr. Wendel, Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, 02.08.2011

²⁴ Persönliche Mitteilung, Hr. Wendel, Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, 30.11.2010

²⁵ Vergleichswert Betriebsanleitung Chemetall Gardoclean® T 5378: AA6016, 0,02 g/cm² pro Minute

An der geschweißten Probe entstanden im Entfettungsprozess schwarze Beläge an der magnesiumseitigen Anbindungszone der Schweißnaht, Bild 19. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnte an diesen Stellen phosphorhaltige Verbindungen nachgewiesen werden, Bild 20. Diese phosphorhaltigen Niederschläge sind dem im alkalischen Reiniger T 5378 enthaltenen Komplexbildner Natriumphosphat²⁶ zuzuschreiben.

Eine mechanische Bearbeitung der Oberflächen der Einzelwerkstoffe und der geschweißten Mischverbindung fand grundsätzlich nicht statt.

3.4 Organische Beschichtung – großserientechnisch applizierter kataphoretischer Tauchlack (KTL)

Die kataphoretische Tauchbeschichtung der Versuchsproben erfolgte bei einem Lohnbeschichter, der Firma Leist Oberflächentechnik²⁷. Dieser verfügt über eine KTL-Anlage für Gestellware, die u. a. für das Beschichten von Stahl-Anbauteilen für die Automobilindustrie genutzt wird. Das Tauchbad besteht aus einer wässrigen Epoxidharzderivat-Dispersion mit blei- und zinnfreien Pigmenten. Der pH-Wert liegt leicht sauer bei etwa pH 5 bis pH 6²⁸. Im Gegensatz zur üblichen Vorbehandlung für Stahlbauteile werden die getrennt oberflächenvorbehandelten Versuchsbleche direkt in das kataphoretische Tauchbad eingeschleust. Danach erfolgt ein dreifacher Spülvorgang und ein anschließender Abkühl- und Einbrennvorgang bei 180 °C für 20 Minuten²⁸.

Es wurden zwei Beschichtungsreihen durchgeführt, Tabelle 6. Versuchsreihe 1 wurde „nass-in-nass“ direkt nach der Vorbehandlung in das kataphoretische Tauchbad eingeschleust, bei Versuchsreihe 2 wurde eine Zwischentrocknung vorgesehen. Sonstige Prozessgrößen wurden nicht variiert.

Tabelle 6 Übersicht über die Versuchsreihen der kataphoretischen Tauchlackierung

	Versuchsreihe 1 (V1)	Versuchsreihe 2 (V2)
Vorbehandlung	Oxsilan [®] 9802	Oxsilan [®] 9802
	-	Gardobond [®] X 4729
	<i>Vor Ort (Fa. Leist)</i>	<i>Im Labor (IfW TU Darmstadt)</i>
Einschleusen in KTL-Bad	Ohne Zwischentrocknung	Mit Zwischentrocknung (Wasserbenetzung vor Einschleusen)

²⁶ Sicherheitsdatenblatt Chemetall Gardoclean[®] T 5378, 08.02.2008

²⁷ Leist Oberflächentechnik GmbH, Oelmühle 5, 98597 Fambach

²⁸ Persönliche Mitteilung, Herr Dr. Enders, Leist Oberflächentechnik e.k., Breitzbachstraße 5, 36251 Bad Hersfeld

Die Versuchsbleche hatten die Abmessungen (Länge·Breite·Dicke) 100 mm·100 mm·2 mm bzw. 100 mm·100 mm·1,8 mm.

3.4.1 Optische Begutachtung der kataphoretisch tauchlackierten Werkstoffproben

Eine erste Ergebnisüberprüfung erfolgte durch eine makroskopische Betrachtung der beschichteten Versuchsbleche auf Fehlstellen in der applizierten Schicht²⁹.

Die beschichteten Versuchsbleche der Magnesiumlegierung AZ31 wiesen nach der Beschichtung in Versuchsreihe 1 ohne Zwischentrocknung an der Oberfläche kreisrunde Krater auf, Bild 21. Diese Fehlstellen sind auf eine Blasenbildung während des Tauchbeschichtungs- und Einbrennprozesses zurückführbar. Im leicht sauren Beschichtungsbad tritt eine erhöhte Wasserstoffentwicklung aufgrund der Reaktion des in sauren Medien nur schlecht beständigen Magnesiumwerkstoffs auf. Die entstehenden Wasserstoffblasen können bis zum Ende des Einbrennzyklus nicht vollständig ausdiffundieren. In Laborversuchen konnte mittels einer dem kataphoretischen Bad nachempfunderer Ersatzflüssigkeit eine erhöhte Gasentwicklung an der Magnesiumlegierung nachgestellt werden.

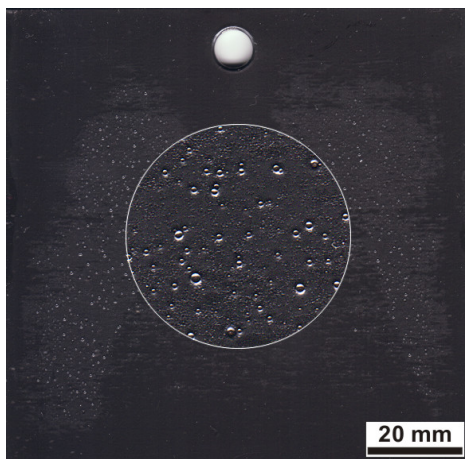


Bild 21 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan® 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 4:1)

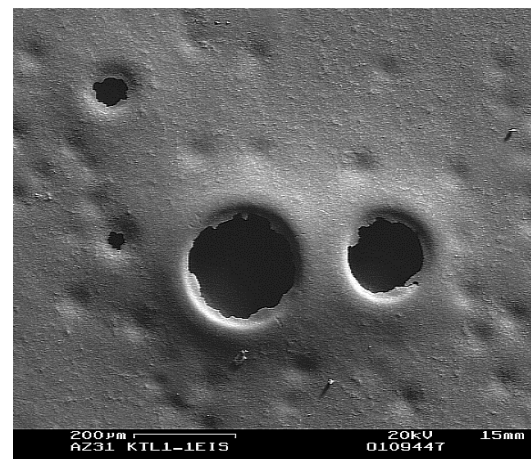


Bild 22 Exemplarische Aufnahme der Krater mittels Rasterelektronenmikroskop, AZ31 KTL V1 Oxsilan® 9802

Mittels Rasterelektronenmikroskopie und konfokaler Lasermikroskopie kann eine genauere Ausprägung dieser Beschichtungsfehlstellen verdeutlicht werden, Bild 22 und Bild 23. Anhand der Bilder wird deutlich, dass es eine Vielzahl kleiner Fehlstellen gibt, die offensichtlich durch aufsteigende Wasserstoffblasen entstanden sind. Größeren Gasblasen, die nahe der Oberfläche nicht mehr ausdiffundieren konnten und nur mit wenig verbleibendem Lack bedeckt waren, platzten infolge einer zu geringen Oberflächenspannung. Durch das Einführen eines Zwischentrocknungsschritts nach der Vorbehandlung und vor

²⁹ Kantenbereiche der Versuchsbleche und die zur Aufhängung an den Beschichtungsgestellen vorgesehenen Durchgangsbohrung wurden in der Bewertung nicht berücksichtigt.

dem Tauchlackieren konnte eine deutliche Verbesserung des Beschichtungsergebnisses mit Unterdrückung der Krater erzielt werden, Bild 24 und Bild 25. Dies kann durch eine Verstärkung der Barrierewirkung des Haftgrundes durch Abtrocknung plausibilisiert werden und ist als mögliche Problemlösung in Fachkreisen für andere Werkstoffsysteme bekannt³⁰ [55].

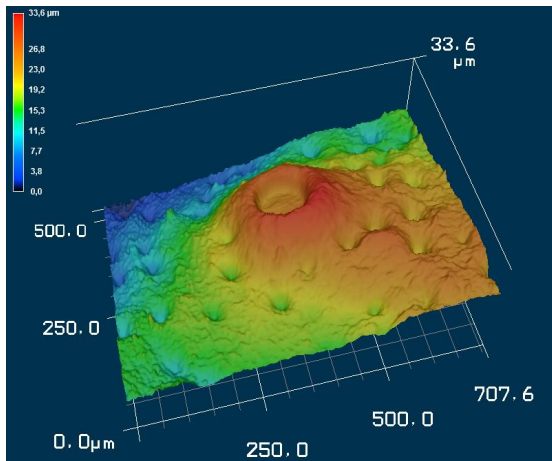


Bild 23 Exemplarische Aufnahme der Krater mittels konfokaler Lasermikroskopie, AZ31 KTL V1 Oxsilan® 9802

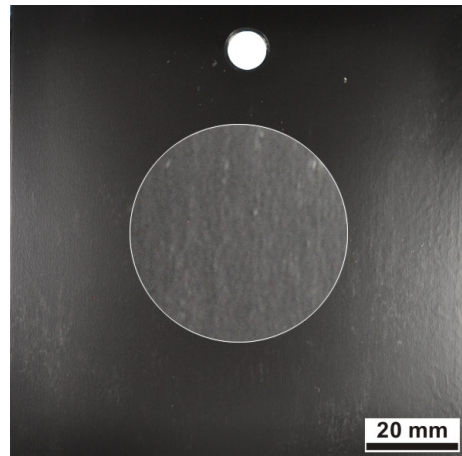


Bild 24 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan® 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

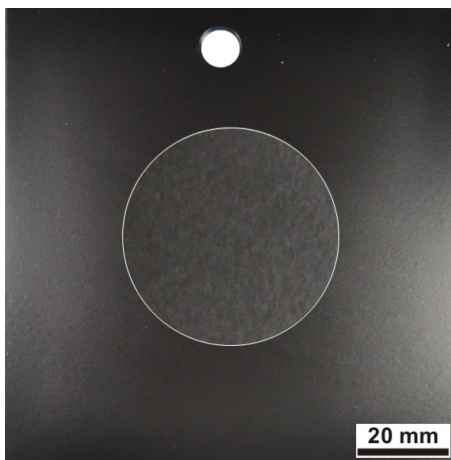


Bild 25 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs, AZ31 KTL V2 Gardobond® X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

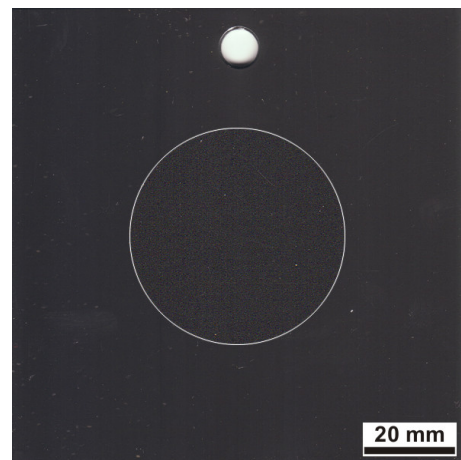


Bild 26 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan® 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

An den Oberflächen der beschichteten Versuchsbleche der Aluminiumlegierung AA6016 waren unabhängig von der gewählten Vorbehandlung augenscheinlich keine Fehlstellen erkennbar, Bild 26 bis Bild 28. Die vorgenannten Aussagen zu den beschichteten Werkstoffen AZ31 und AA6016 gelten prinzipiell auch für die geschweißte Verbindung. An den Schweißnähten selbst waren makroskopisch keine signifikanten Fehlstellen durch den Beschichtungsprozess sichtbar, Bild 29 und Bild 30.

³⁰ Persönliche Mitteilung, Hr. Dressler, Hr. Wendel, Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, 17.08.2009

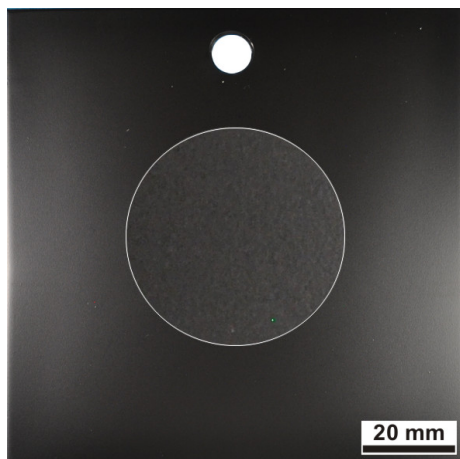


Bild 27 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan® 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

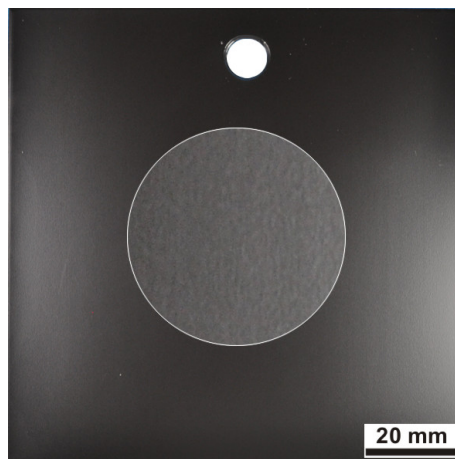


Bild 28 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond® X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

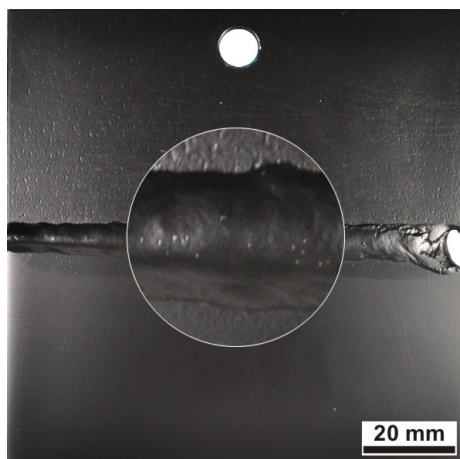


Bild 29 Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

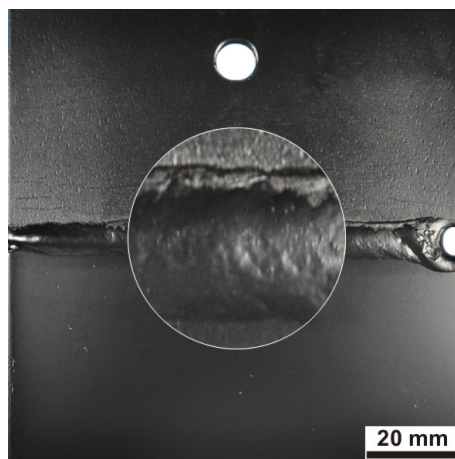


Bild 30 Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

3.4.2 Schichtdickenbestimmung anhand Wirbelstromverfahren und Metallografie

Die erzielten Schichtdicken wurden exemplarisch an jeweils einem Versuchsblech zerstörungsfrei mittels Wirbelstromprüfung³¹ und durch eine Bildauswertung digitaler Aufnahmen metallografischer Schliffe bestimmt. Beide Verfahren liefern ähnliche Ergebnisse, mit einer lokal deutlich höheren Auflösung anhand der Schliffauswertung, vgl. Tabelle 21 Anhang A. Daher ist die Auswertung metallografischer Schliffe aber auch tendenziell mit höheren Streuungen verbunden. Insbesondere für die Schichtdickenbestimmung an den komplexen Geometrien der Schweißnähte wurden ausschließlich metallografische Schliffe herangezogen.

³¹ Verwendung eines Wirbelstromprüfgeräts Fischer Dualscope MP40 mit Messkopf ED10

Die in der Automobilindustrie übliche Schichtdicke einer kataphoretischen Tauchlackierung auf Stahlbauteilen beträgt 15-25 μm , vgl. Kapitel 2.5. Die Schichtdicke eines zur besseren Ergebniseinschätzung kataphoretisch beschichteten Stahlblechs³² der Legierung DC04 wurde zu $20^{+1}_{-2} \mu\text{m}$ ermittelt.

Tabelle 7 Schichtdickenbestimmung der nicht geschweißten Werkstoffe anhand metallografischer Schliffe

Arithmetischer Mittelwert der gemessenen Schichtdicke und Streuung [μm]					
AZ31			AA6016		
Oxsilan® 9802	Oxsilan® 9802	Gardobond® X 4727	Oxsilan® 9802	Oxsilan® 9802	Gardobond® X 4727
KTL V1	KTL V2	KTL V2	KTL V1	KTL V2	KTL V2
+11	+5	+14	+4	+8	+11
35	16	22	23	15	13
-29	-7	-17	-3	-10	-11

Die Streuung der Schichtdicke der in Versuchsreihe 1 beschichteten Magnesiumlegierung AZ31 ist der schon zuvor beschriebenen Kraterbildung zuzuordnen, Tabelle 7. Die mittlere Schichtdicke liegt weit oberhalb der angestrebten Schichtdicke. Die in der gleichen Versuchsreihe beschichtete Aluminiumlegierung AA6016 hingegen liegt innerhalb des Schichtdicken-Zielfensters mit deutlich geringerer Streuung. In Versuchsreihe 2 mit Zwischentrocknung tritt bei beiden Werkstoffen eine Verringerung der Schichtdicken bis unterhalb der gewünschten Schichtdicke von 20 μm auf. Durch eine in Versuchsreihe 2 erhöhte Streuung der Schichtdicke können lokal sehr geringe Schichtdicken von 2 – 5 μm auftreten. Eine deutliche Auswirkung der auf der gießgewalzten AZ31-Oberfläche sichtbaren Risse auf das Beschichtungsergebnis konnte nicht festgestellt werden, vgl. Kapitel 3.1.2.

Tabelle 8 Schichtdickenbestimmung einer geschweißten Werkstoffkombination AA6016 / AZ31 / AlSi12 der Versuchsreihe 2 anhand metallografischer Schliffe

Arithmetischer Mittelwert der gemessenen Schichtdicke und Streuung [μm]									
KTL V2 Oxsilan® 9802					KTL V2 Gardobond® X 4729				
GW AZ31	WEZ AZ31	Schweiß naht	WEZ AA6016	AA6016	AZ31	WEZ AZ31	Schweiß naht	WEZ AA6016	GW AA6016
+9	+5	+13	+21	+6	+9	+7	+15	+4	+8
18	19	20	33	16	19	29	22	28	18
-9	-3	-12	-14	-6	-9	-5	-10	-3	-6

Anhand einer mit dem Zusatzwerkstoff AlSi12 geschweißten Mischverbindung aus der Magnesiumlegierung AZ31 und der Aluminiumlegierung AA6016 wurden mittels eines metallografischen Schliffs die lokalen Schichtdicken im Bereich der Schweißnaht exemplarisch bestimmt, Tabelle 8.

³² Die Vorbehandlung umfasst die für Stahlwerkstoffe herkömmliche Prozessfolge inklusive Zinkphosphatierung

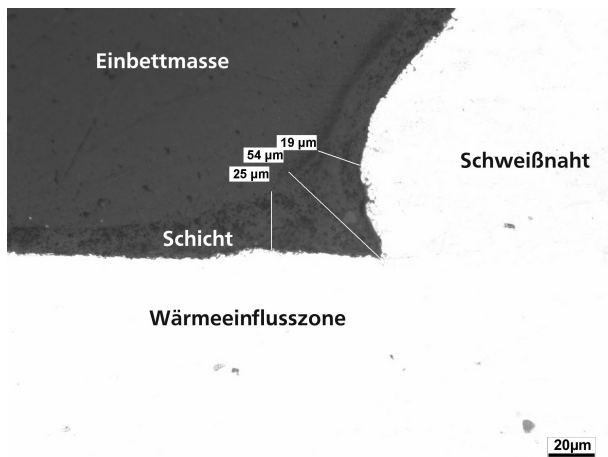


Bild 31 Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, metallografischer Querschliff, exemplarische Darstellung der Schichtdickenverteilung im Bereich des Nahtübergangs

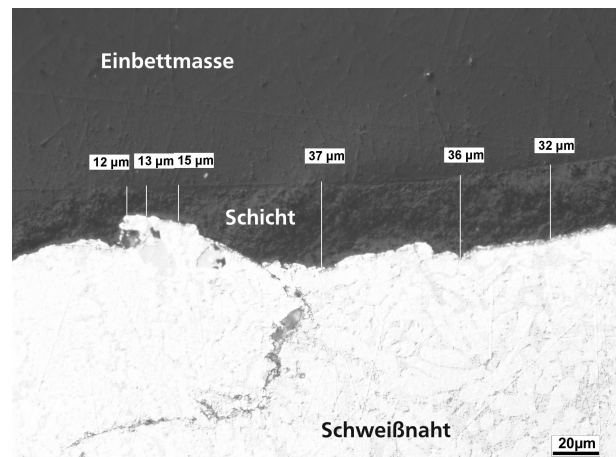


Bild 32 Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, metallografischer Querschliff, exemplarische Darstellung der Schichtdickenverteilung auf der unregelmäßigen Oberfläche der Schweißnaht

Die Schichtdicken der jeweiligen Schweißverbundungspartner der Zweistoffverbindung liegen tendenziell in der Größenordnung der Schichtdicken der ungeschweißten Grundwerkstoffe. Die Streuung der Schichtdicke nimmt an der Wärmeeinflusszone (WEZ) und Schweißnaht gegenüber den umliegenden Grundwerkstoffbereichen (GW) zu. Starke Schichtdickenschwankungen treten in der Regel am Übergang zur Schweißnaht oder deutlichen Oberflächenunregelmäßigkeiten, z. B. Verwerfungen auf, Bild 31 und Bild 32. Im Bereich der Wärmeeinflusszone kann es teilweise zu deutlichen Überhöhungen kommen.

3.4.3 Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409

Eine einfache Prüfung des Widerstandes von Lacken und Anstrichstoffen gegen Trennung vom Substrat ist anhand des Gitterschnitttests nach DIN EN ISO 2409 möglich. Ein genormter Kreuzschnitt wird in eine beschichtete Probe eingebracht und ein Klebeband-Abreißtest durchgeführt. Mittels visueller Prüfung werden Abplatzungen im Bereich der Schnittkreuzungen in Zahlenwerte von Gt 0 (keine Abplatzungen) bis Gt 5 (Abplatzungen größer als 65 % der Gitterschnittfläche) kategorisiert.

An mit Krater behaftete Stellen einer exemplarisch untersuchten beschichteten Probe des Magnesiumwerkstoffs AZ31 der Versuchsreihe 1 konnten leichte Abplatzungen im Bereich der Schnittkreuzungen festgestellt werden (Gt 1), Bild 33. Im Bereich ohne Kraterbildung und an alle anderen Varianten aus Werkstoff, Vorbehandlung und Versuchsreihe wurden keine Abplatzungen festgestellt (Gt 0), Bild 34.

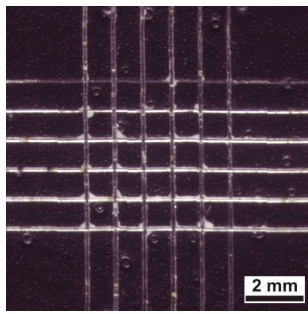


Bild 33 Gitterschnittprüfung, Gt 1, Repräsentative Darstellung anhand kraterbehafteter Stellen einer Probe AZ31 KTL V1 Oxsilan® 9802

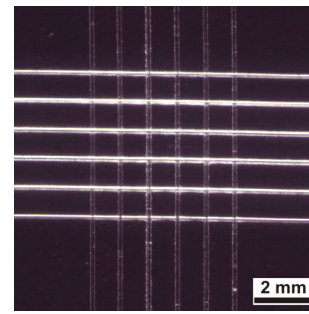


Bild 34 Gitterschnittprüfung, Gt 0, Repräsentative Darstellung anhand einer Probe AZ31 KTL V2 Gardobond® X 4729

Auf den Oberflächen der geschweißten Verbindungen konnte aufgrund der Schweißnahterhöhung keine sinnvolle Gitterschnittprüfung durchgeführt werden.

3.5 Charakterisierung des Korrosionsverhaltens der untersuchten Werkstoffe

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prüf- und Untersuchungsmethoden wurden ausgewählt, um eine Beschreibung und Differenzierung des Korrosionsverhaltens der untersuchten Werkstoffe und deren technischer Oberflächen durchführen zu können. Dabei gilt es zu beachten, dass die diversen zur Verfügung stehenden Methoden für unterschiedliche Fragestellungen angewendet werden können, jedoch immer mit individuellen Einschränkungen und Idealisierungen behaftet sind.

Die in der Automobilbranche mit weiter Verbreitung und hoher Akzeptanz betrachteten Prüfungen nach den Prüfblättern des Verbands der Automobilindustrie (VDA) stellen Korrosionsprüfungen dar, die mit filmartiger Benetzung, Abtrocknung und Wiederbefeuchtung der Oberflächen versuchen eine relativ praxisnahe Abbildung realer Beaufschlagungsbedingungen bei atmosphärischer Korrosion und Einfluss von Enteisungs-Salzlösungen im winterlichen Fahrzeugbetrieb anzubieten. Die in Laborversuchen meist hohe Konzentration von Natriumchlorid in der Elektrolytlösung lässt möglicherweise bei reaktiven Werkstoffen im ungeschützten Oberflächenzustand keine sinnvolle Bewertung des Korrosionsverhaltens zu. Ferner kann eine Quantifizierung der Korrosion nur indirekt über Befund durch Augenschein und gravimetrischer Massenverlustbestimmung durchgeführt werden. Die Versuchszeiten betragen in der Regel mehrere Wochen.

Eine detaillierte Betrachtung der Korrosionsvorgänge in oftmals deutlich verdünnten Elektrolyten mittels elektrochemischer Untersuchungen ist daher sinnvoll. Die Reaktionskinetik von Werkstoff-Elektrolytsystemen kann anhand elektrischer Messgrößen in kurzer Zeit beschrieben werden und lässt einen direkten Vergleich mit anderen Systemen zu. Die Beaufschlagung findet hier aber zumeist in relativ praxisfremden Immersionsversuchen statt. Daher werden diese Methoden primär angewendet, um Korrosionsmechanismen und

dominante Einflussfaktoren zu bewerten. Eine hohe Beschleunigung der Korrosionsvorgänge durch Polarisierung birgt meist eine Ergebnisübertragungsproblematik zu Korrosionsprüfungen und Umweltsimulationen, da möglicherweise andere Mechanismen wirksam werden. Auch können in der Regel anhand der gewonnenen Zahlenwerte keine direkten Massenabtragswerte errechnet werden.

Die Ergebnisse aus den Korrosionsprüfungen wurden daher mit in Laborversuchen durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen flankiert und auf eine mögliche Korrelation der Ergebnisse betrachtet. Das Ziel ist eine möglichst umfassende Bewertung des Korrosionsverhaltens der betrachteten Werkstoffe unter Berücksichtigung des technischen Oberflächenzustands und möglichst praxisrelevanter Umgebungsbedingungen.

3.5.1 Elektrochemische Untersuchungen

Elektrochemische Methoden sind ein wichtiges Hilfsmittel in der Korrosionsforschung, die einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Korrosionskinetik vorliegender Werkstoff-Elektrolyt-Systeme liefern können. Eine Entwicklung einer sinnvollen Vorgehensweise bei der Durchführung derartiger Versuche für die untersuchten beschichteten, aber auch metallisch-blanken Werkstoffe wird in Abschnitt 4.1 beschrieben.

3.5.1.1 Aufbau und Durchführung der elektrochemischen Versuche

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer Dreielektrodenanordnung in drei unterschiedlichen Versuchsaufbauten durchgeführt. Für den Großteil der Untersuchungen wurde eine Becherglasanordnung mit Probenhalter gewählt, die aufgrund kleiner Probengrößen eine Vielzahl wiederholender Messungen bei einer geringen Verfügbarkeit insbesondere beschichteter Oberflächenzustände der Werkstoffe zulässt, Bild 35. Die Kontaktierung der Probe findet im PTFE[®]-Probenhalter rückseitig durch einen Kupferblock statt. Die Abgrenzung der Reaktionsfläche und die Abdichtung des schraubbaren Deckels des Probenhalters wird durch einen O-Ring realisiert. Durch die relativ kleine am Korrosionsversuch teilnehmende Oberfläche kann aber der Einfluss einzelner Fehlstellen in der natürlichen Deckschicht oder der Beschichtung deutlich hervortreten. Die Streuung kann daher unter Umständen hoch sein. Erhöht man die Oberfläche, wird dieser Größeneinfluss erfahrungsgemäß geringer. Auch die Wahrscheinlichkeit mindestens einer Fehlstelle in der exponierten Oberfläche anzutreffen steigt [82]. Ein weiterer Vorteil großer Reaktionsflächen ist eine Erhöhung des Stroms, was stabilere Messungen zur Folge hat. In der Literatur werden 10 – 30 cm² empfohlen [82].

Die eine größere Reaktionsfläche zulassende Aufsatzmesszelle PTC1TM³³ wurde insbesondere bei den die Korrosionsprüfungen flankierenden Untersuchungen gewählt, weil keine mechanische Bearbeitung, d. h. Zerstörung der Proben nötig ist, Bild 36. Lediglich eine Kontaktstelle muss vorgesehen werden, die nach einer Messung durch Versiegelung wieder geschlossen werden kann. Eine Abdichtung des Versuchsraums ist mittels einer mechanischen Klammerung realisiert, die einen mit O-Ring versehenen Glaskolben auf die Probe presst. Eine Variierung der exponierten Oberfläche ist zusätzlich durch eine Maskierung möglich.

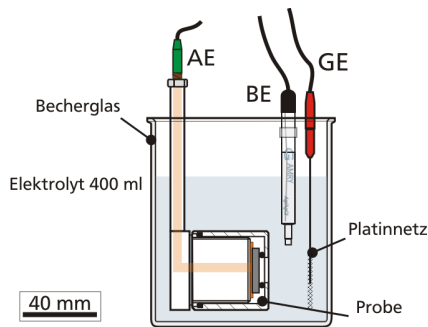


Bild 35 Becherglasanordnung mit Probenhalter

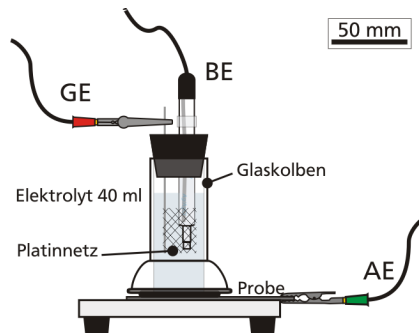


Bild 36 Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM

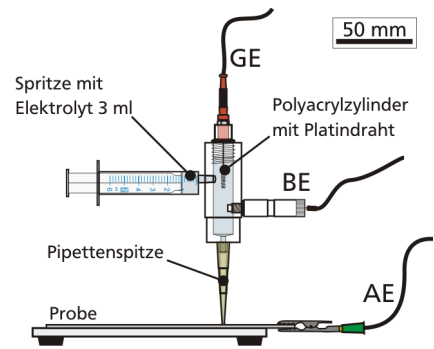


Bild 37 Aufsatzmesszelle ec-Cell, orts aufgelöste Elektrochemie

AE = Arbeitselektrode (Probe), BE = Bezugselektrode (Ag/AgCl), GE = Gegenelektrode (Platinnetz)

Eine orts aufgelöste Messung an Schweißnähten wurde mittels der Aufsatzmesszelle ec-Cell³⁴ durchgeführt, Bild 37. Hier werden die Messungen über eine Pipettenspitze in einem sehr kleinen Elektrolytvolumen durchgeführt. Damit ist es möglich, kleinste Oberflächenbereiche im Bereich der Schweißnaht oder Wärmeeinflusszone zu untersuchen. Nachteil ist der bei dieser Variante größte Einfluss von Oberflächenartefakten und einer möglichen Veränderung des relativ kleinen Elektrolytvolumens durch Korrosionsprodukte der untersuchten Werkstoffe.

Die Versuche fanden ausnahmslos bei Raumtemperatur statt. Aufgrund der hohen Impedanzen ist die Verwendung eines Faraday'schen Käfigs insbesondere bei beschichteten Proben obligatorisch. Als Bezugselektroden wurden Ag/AgCl-Elektroden benutzt und als Potenziostat Geräte der Firma Gamry Instruments verwendet. Alle aufgeführten Potenziale beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

³³ Gamry Instruments, Inc. Paint Test Cell PTC1TM, Austausch der vorgesehenen Grafitelektrode gegen ein Platinnetz

³⁴ Die ec-Cell befindet sich im Vertrieb der C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Peter-Henlein-Straße 20, 88540 Haar b. München

Tabelle 9 Übersicht über die Eckdaten der verwendeten Versuchsaufbauten für elektrochemische Untersuchungen

Versuchsaufbau	Becherglasversuch mit Probenhalter	Aufsatzmesszelle Gamry PTC1 TM	Aufsatzmesszelle ec-Cell
Probengröße [mm ²]	18 · 18	nahezu beliebig	nahezu beliebig
Elektrolytvolumen [ml]	400	40	3
Exponierte Oberfläche [cm ²]	1,3	14,6 (10, 3, 1) ³⁵	0,001 ³⁶

3.5.1.2 Elektrolytauswahl

Die Auswahl der Korrosionselektrolyt-Lösung erfolgte nach der Maßgabe, beide in der Mischverbindung verwendeten Werkstoffe im fertigungsfolgeabhängigen, technischen Oberflächenzustand charakterisieren zu können. Übermäßige Korrosion sollte für die Versuchsdauer von maximal 24 Stunden vermieden werden. Des Weiteren sollte der Versuchselektrolyt eine Ähnlichkeit zu dem der gewählten Korrosionsprüfungen aufweisen und somit eine gewisse Übertragbarkeit der Ergebnisse aufgrund vergleichbarer Korrosionsmechanismen ermöglichen. Aus den genannten Gründen und auf Basis von Erfahrungswerten aus vergangenen Arbeiten [53, 92, 93, 94] wurde eine 0,05%-ige Natriumchlorid-Lösung gewählt.

Dies folgt nicht zuletzt aus der Maßgabe, bei diesen deckschichtbildenden Werkstoffen ähnliche Korrosionserscheinungen wie im praktischen Einsatz bei deutlich verkürzter Versuchszeit zu erzeugen. Die Korrosionskinetik darf sich daher unter den in Laborversuchen oft vorliegenden Immersionsbedingungen nicht wesentlich von der im Praxiseinsatz bei meist wechselnden Feuchtebedingungen unterscheiden. Bei der Wahl eines zu scharfen Korrosionselektrolyten liegt die Werkstoffoberfläche möglicherweise nicht mehr im anwendungsrelevanten, teilpassivierten Zustand, sondern im praxisfremden, aktiv korrodierenden Zustand vor. Diese stark depassivierenden Umgebungsbedingungen sind in Hinblick auf die Abbildung praxisnaher Korrosionsbedingungen nicht nur bei blanken Werkstoffzuständen, sondern auch bei organisch beschichteten Oberflächenzuständen mit imperfekter Diffusionsbarrierewirkung zu vermeiden, vgl. Kapitel 2.5.

Eine Verschärfung der Korrosionsbedingungen wurde im Einzelfall durch eine höhere Konzentration der Natriumchlorid-Lösung auf 5 % erzielt. Eine Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Natriumchlorid-Lösung auf das Messergebnis wird in Kapitel 4.2.3 dargestellt. Für den Ansatz der Elektrolyte wurden ausschließlich analysereine Agenzien (Natriumchlorid) und deionisiertes Wasser³⁷ verwendet. Eine Kontrolle der Elektrolyte

³⁵ Variation der exponierten Oberfläche durch Maskierung (Lochblenden)

³⁶ Abhängig von der verwendeten Pipetten-Messspitze

³⁷ Stichprobenhafte Untersuchungen ergaben eine Leitfähigkeit von 1-2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei einem pH-Wert von 5-6

wurde anhand von Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Eine Einflussnahme auf den pH-Wert (Alkalisierung, Pufferung) fand nicht statt.

3.5.1.3 Durchführung zyklischer potenziodynamischer Polarisationsversuche

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine zyklische Wiederholung der potenziodynamischen Polarisationsversuche durchgeführt, um nicht nur den initialen Oberflächenzustand untersuchen zu können, sondern auch zusätzliche Informationen zur über die Zyklen hinweg stattfindenden Aktivierung und Repassivierung metallisch-blanker Oberflächen transienter Werkstoffe als zeitabhängige Größen zu erhalten. Für organisch beschichtete, elektrisch nicht leitende Oberflächen mit imperfekter Diffusionsbarriere stellt die potenziodynamische Polarisation keine sinnvoll einzusetzende Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Degradierungs- und Korrosionseigenschaften dar. Eine starke Polarisation aus dem Freien Korrosionspotenzial fördert eine übermäßige elektrochemische Auflösung des Substratwerkstoffs, die zu einem raschen Schichtversagen an Fehlstellen der Schicht infolge Unterkorrosion und Blasenbildung führen kann.

Die zyklischen potenziodynamischen Messungen an metallisch-blanken Werkstoffen wurden in einem zuvor in Bezug auf das Freie Korrosionspotenzial E_{cor} festgelegten Potenzialbereich durchgeführt, Tabelle 10. Der Startpunkt bzw. Umkehrpunkt wurde so definiert, dass die Versuchssprobe eine möglichst geringe kathodische Polarisation erfährt. Dies folgt aus der Überlegung, dass bei länger anhaltender kathodischer Polarisation der in der Korrosionsreaktion entstehende und von der Werkstoffoberfläche aufsteigende Wasserstoff eine schädigende Wirkung auf die Deckschicht haben kann. Weiterhin wird bei starker kathodischer Polarisation die Neubildung der Deckschichten vermindert. In anodischer Polarisationsrichtung wird der Potenzialbereich maßgeblich von der Umkehrstromdichte i_u beschränkt. Dies beugt einer übermäßigen Zerstörung der Probe durch zu starke anodische Auflösung während vor.

Tabelle 10 Übersicht über die Versuchssparameter bei zyklischen potenziodynamischen Polarisationsversuchen

Werkstoff	Potenzialbereich [mV _H]	Potenzialänderungs- geschwindigkeit		Umkehr- stromdichte i_u [mA/cm ²]	Messung des Freien Korrosions- potenzials E_{cor} [min]	Anzahl der Zyklen
		anodisch dE_a/dt [mV/s]	kathodisch dE_k/dt [mV/s]			
AZ31	-1250 bis -550	0,111	0,444	0,08	60	20
AA6016	-600 bis +350	0,278	0,111	0,008		

Die Parameter für die Umkehrstromdichte sowie die Potenzialänderungsgeschwindigkeit dE/dt für die Magnesiumlegierung AZ31 stammen aus eigener, langjähriger Erfahrung mit diesen Werkstoffen [53, 93]. Bei der Aluminiumlegierung AA6016 orientiert sich die Polarisationsänderungsgeschwindigkeit in anodischer Richtung an Literaturwerten [95], in kathodischer Polarisationsrichtung am gleichen Multiplikator wie für die Magnesiumlegierung. Für die Polarisation in kathodische Richtung wurde eine um den Faktor vier schnellere Potenzialänderungsgeschwindigkeit gewählt, um die Korrosion nach erfolgter, lokaler Aktivierung der Oberfläche infolge weiterhin hoher anliegender Ströme durch eine kürzere Polarisationszeit zu minimieren.

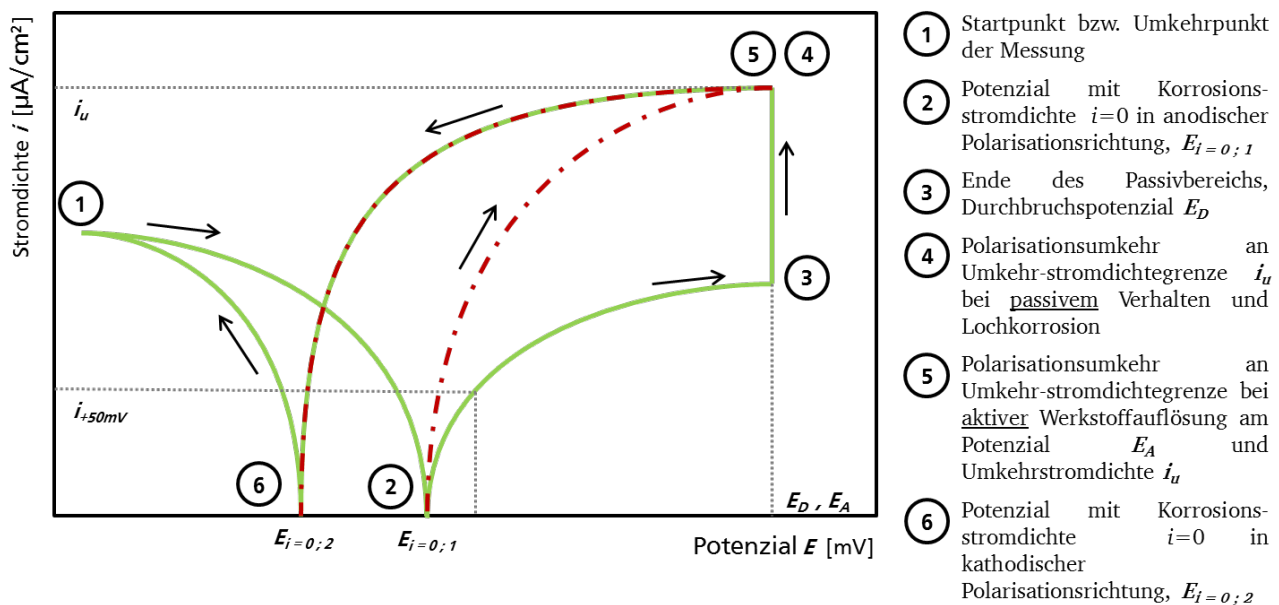


Bild 38 Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve und charakteristische, elektrochemische Größen zur Umschreibung des Systemzustands

Die Auswertung erfolgte anhand charakteristischer elektrochemischer Größen, die eine Umschreibung des Systemzustands zulassen. Insbesondere bei einer Gegenüberstellung verschiedener Zyklen oder Versuche kann so eine mögliche dynamische Änderung vergleichend beschrieben werden, Bild 38. Die für eine Interpretation als wesentliche Größen herangezogene Werte sind das Potential mit Korrosionsstromdichte $i=0$ in anodischer Polarisationsrichtung $E_{i=0;1}$ (Bild 38 ②), das den Passivbereich begrenzende Potential E_D (Bild 38 ③) und der ausgehend von $E_{i=0;1}$ um 50 mV in anodischer Richtung vorliegende Korrosionsstrom i_{+50mV} .

Eine weitere Charakteristik des jeweiligen Werkstoff-Elektrolyt-Systems kann aus dem Verlauf der Stromdichte-Potenzialkurve in anodischer Polarisationsrichtung bestimmt werden. Bei aktivem Werkstoffverhalten kann schon bei einer kleinen Potenzialänderung ein hoher Stromdichtezuwachs auftreten (Bild 38, strichpunktierte Linie), während passives Verhalten durch eine über einen längeren Potenzialbereich nur gering ansteigende

Stromdichte mit anschließend sprunghaft ansteigenden Stromdichten (Bild 38, durchgezogene Linie) gekennzeichnet ist.

3.5.1.4 Untersuchungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Bewertung der Ergebnisse durch physikochemische Interpretation

Die durchgeführten Versuche mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurden für unbeschichtete und beschichtete Werkstoffe mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt. Unterschiede ergeben sich in der Auswahl des Polarisationspotenzials, der Spannungsamplitude und des Frequenzbereichs, Tabelle 11.

Tabelle 11 Übersicht über die Versuchsparameter bei elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Werkstoff	Oberflächenzustand	Polarisationspotenzial	Spannungsamplitude	Frequenzbereich	Messung des Freien Korrosionspotenzials	Anzahl der Spektren	Wartezeit zwischen Spektren
		[mV _H]	± [mV]	<i>f</i> [Hz]	<i>E</i> _{Cor} [min]		[min]
AZ31	unbeschichtet	vs. <i>E</i> _{Cor}	0	10	3·10 ⁵ – 0,01	0, 60 ³⁸	10, 1 ³⁹
	beschichtet	vs. <i>E</i> _{ref}	-1150	5...50...800	1·10 ⁶ – 0,01		
AA6016	unbeschichtet	vs. <i>E</i> _{Cor}	0	10	3·10 ⁵ – 0,01		
	beschichtet	vs. <i>E</i> _{ref}	-350	5...50...800	1·10 ⁶ – 0,01		0, 60 ⁴⁰

Bei unbeschichteten Werkstoffen wird, wie im Allgemeinen üblich, das Freie Korrosionspotenzial als Polarisationspotenzial herangezogen und eine Spannungsamplitude von 10 mV gewählt [79, 96, 97]. Aus eigener Erfahrungen mit Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen folgt die Kenntnis über den relevanten Frequenzbereich für unbeschichtete Oberflächenzustände [53, 92].

Insbesondere bei dickeren, dichteren organischen Beschichtungen ist es nicht zuverlässig möglich das Freie Korrosionspotenzial zu ermitteln. Dies folgt aus einer Aufladung der kapazitiv wirkenden Schicht durch kleinste Ströme während der Messung des Freien Korrosionspotenzials, was auch „kapazitiver Drift“ genannt wird. Daher wird der zuvor an jeweils unbeschichteten Werkstoffproben ermittelte und gemittelte Wert vorgegeben [21]. Gegenüber der Spannungsamplitude bei der Messung metallisch-blanker Oberflächenzu-

³⁸ Bei Versuchen mit Proben aus der Zwischenbegutachtung (Korrosionsprüfung) wird kein Freies Korrosionspotenzial aufgezeichnet

³⁹ Bei Zwischenbegutachtung von Korrosionsprüfungsproben wird nur 1 Spektrum aufgezeichnet

⁴⁰ Wenn nicht anders angegeben beträgt die Wartezeit zwischen 2 Spektren 60 min. Ausnahmen bilden Versuche bei Zwischenbegutachtung von Korrosionsprüfungsproben oder Versuche mit über die Spektren veränderlicher Spannungsamplitude

stände wurde diese bei beschichteten Proben auf 50 mV erhöht, um eine bessere Signalantwort zu erhalten. Es hat sich gezeigt, dass bei niedrigen Spannungsamplituden die Messwerte aufgrund der guten Isolationseigenschaften der nicht leitenden Schicht unter Umständen nicht mehr wesentlich aus dem Signalrauschen hervortreten können. In der Literatur wird von Spannungsamplituden von bis zu 50 mV [97], 100 mV [98], 300 mV [99] oder 500 mV [69] bei besonders dichten und damit hochohmigen organischen Schichten berichtet. Hier ist jedoch Vorsicht geboten, da elektrochemische Zellen kein ideal-lineares Verhalten zeigen. In kleinen Bereichen der Strom-Spannungskurve kann man aber von quasi-linearen Verhalten ausgehen, vgl. Kapitel 2.6.1. Eine Untersuchung zur Auswirkung verschiedener Spannungsamplituden auf das Messergebnis wird in Kapitel 4.2 erörtert.

Als Ergebnisdarstellung wurde das doppellogarithmische Bode-Diagramm gewählt, in dem der Betrag der Impedanz $|Z|$ und der Phasenwinkel ϕ über der Frequenz f aufgetragen werden. Gemäß gängiger Praxis wurde der Gesamtwiderstand $R_{ges, 0,1Hz}$ als erste Auswertungsgrundlage bei niedrigen Frequenzen (abzüglich des Elektrolytwiderstands R_{el}) bei $f = 0,1$ Hz abgelesen.

Eine detailliertere Auswertung erfolgte nach Anpassung der Elementparameter physikochemischer Modelle und Vergleich zu den Messwerten. In Verlauf dieser Arbeit wurden drei Modelle verwendet. In der Beschreibung von intakten deckschichtbildenden oder defektfreien organisch beschichteten Systemen hat sich in der Literatur das vereinfachte Modell nach Randles [100] etabliert. Es beschreibt durch eine Parallelschaltung eines Widerstands und Kondensators (RC-Glied) eine dichte, wenn auch porige Schicht auf einem metallischen Substrat in einem Elektrolyt. Ein ohmscher Widerstand zeichnet sich durch einen frequenzunabhängig konstanten Betrag des Impedanzwerts $|Z|$ und einer Phasenverschiebung von $\phi = 0^\circ$ aus. Ein Kondensator bildet eine Steigung von $m = -1$ und eine Phasenverschiebung von $\phi = -90^\circ$ ab. Die Impedanzantwort des Kondensators lautet $Z = -j / \omega \cdot C$. Daraus wird ersichtlich, dass der Kondensator zu hohen Frequenzen ω an Gewichtung verliert und in der Systemantwort eines Randles-Modells nur noch rein resistives Verhalten vorliegt.

In der Praxis wird aufgrund imperfekter System-Zustände (Schichtdicke oder Zusammensetzung [101], Oberflächenrauigkeit [102], ungleicher Stromdichteverteilung [103], etc.) der stark idealisierte Kondensator durch ein Constant Phase Element (CPE) ersetzt, Bild 39. Dieses zeichnet sich durch einen veränderlichen Exponenten n aus und ermöglicht eine genauere Kurvenanpassung als ein Kondensator. Während eine Kapazität üblicherweise in der Größe Farad [F] ausgedrückt wird, ist dies für ein Constant Phase Element nicht möglich. Die Einheit eines Constant Phase Elements ist Siemens-sekunde hoch Exponent [S·sⁿ] und kann nicht direkt mit der Einheit Farad – oder Siemens-sekunde hoch eins [S·s¹] –

gleichgesetzt werden. In der Literatur wurde eine Umrechnung diskutiert, die für den Fall eines einfachen RC-Glieds über die maximale Frequenz eine Konversion erlaubt [104]. Für komplexere Modelle ist eine derartige Umrechnung nicht verfügbar und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit generell nicht durchgeführt. Die betrachtete Veränderung dieser Größen der untersuchten Schichten im Rahmen von Degradationsprozessen ist vergleichend auch ohne eine Konversion möglich.

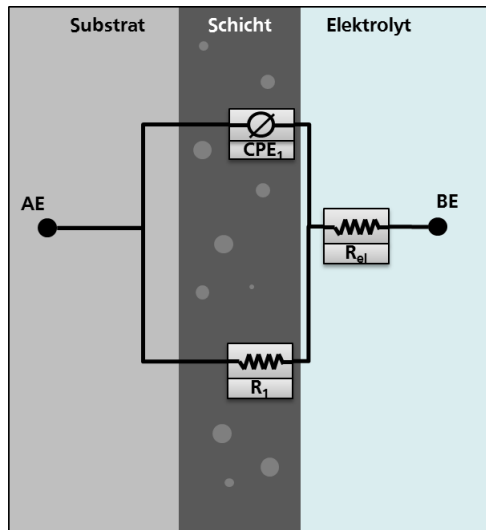


Bild 39 Vereinfachtes physikochemisches Modell nach Randles für eine defektfreie Beschichtung

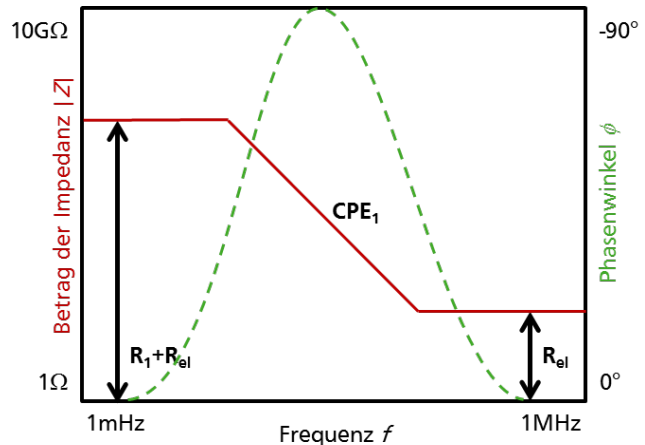


Bild 40 Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des Modells nach Randles

Generell kann das Constant Phase Element sinnvoll für Werte von $0,7 \leq n < 1$ eingesetzt werden. In [70] wurde angenommen, dass für Werte $n < 0,7$ eine Parallelschaltung aus diffusivem Warburg-Element und kapazitivem Element im Sinne einer physikochemischen Interpretation zielführender sein sollte. In [105] wird aber davon ausgegangen, dass ein Constant Phase Element auch eingesetzt werden darf, wenn die physiochemische Betrachtung keine direkte physikalische Entsprechung erwarten lässt, die Kurvenanpassung aber treffend durchgeführt werden kann. Die Phasenverschiebung eines Constant Phase Elements beträgt $\phi = -90^\circ \cdot n$. Für $n=1$ wird rein kapazitives Verhalten abgebildet.

Durch eine Erweiterung des Modells können zusätzliche Systemeigenschaften wie z. B. Diffusion durch natürliche Deckschichten oder defektbehaftete organische Beschichtungen beschrieben werden, Bild 41. Für Diffusionsvorgänge wird ein sogenanntes Warburg-Element eingesetzt, welches eine lineare Diffusion bei unendlichem Diffusionsweg beschreibt. Diese Element-Anordnung beschreibt das ursprüngliche Modell nach Randles. Mit sinkender Frequenz steigt der Diffusionsweg und damit die Warburg-Impedanz. Das Warburg-Element stellt ein spezielles Constant Phase Element dar und ist durch einen konstanten Exponenten von $n = 0,5$ charakterisiert. Es bewirkt somit eine Phasenverschiebung um $\phi = -45^\circ$ [70, 106], Bild 42.

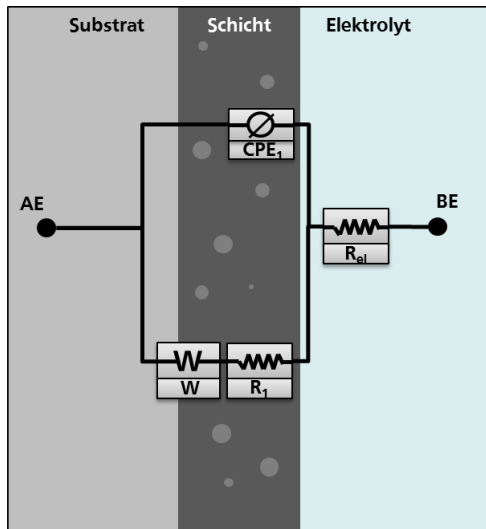


Bild 41 Physikochemisches Modell nach Randles mit Diffusionsanteil durch ein Warburg-Element

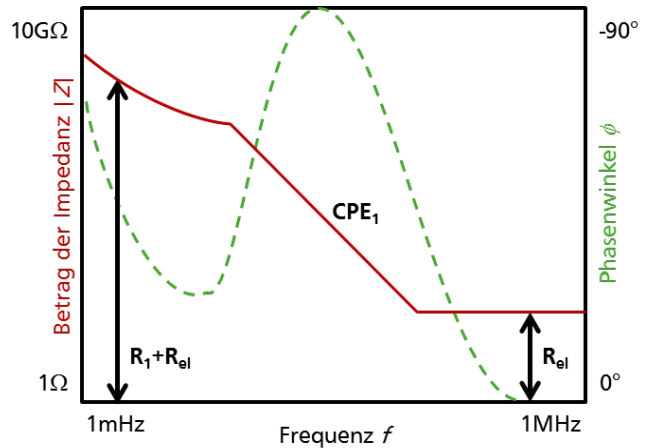


Bild 42 Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des mit einem Warburg-Element erweiterten Modells nach Randles

Wenn Fehlstellen in der Beschichtung Pfade zum Grundwerkstoff öffnen und somit ein direkter Ionen- und Elektronenaustausch zwischen Grundwerkstoff und Elektrolyt stattfinden kann, wird für die Grenzschicht des Substrats ein weiteres RC-Glied eingesetzt, welches die Interaktion mit der Oberfläche des Substrats an den Fehlstellen der Beschichtung abbildet [82], Bild 43.

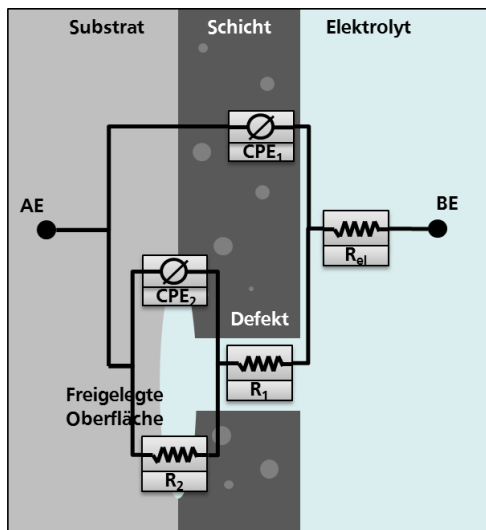


Bild 43 Erweitertes physikochemisches Modell nach Randles mit zusätzlichem RC-Glied durch eine Beschichtungsfehlstelle

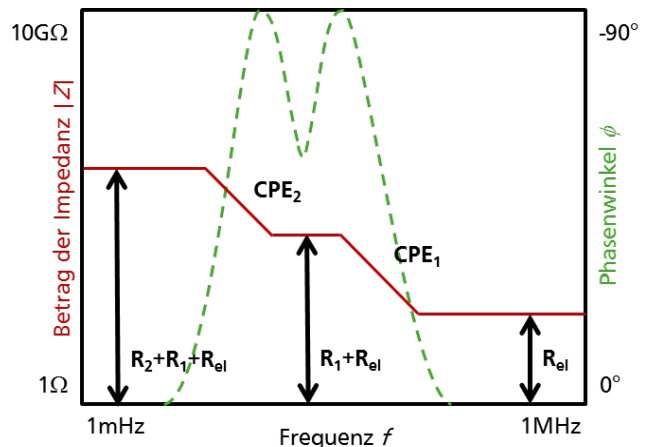


Bild 44 Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des mit einem weiteren RC-Glieds erweiterten Modells nach Randles

Eine visuell deutlich sichtbare Veränderung der Beschichtung findet, insbesondere in der Initiierungsphase, in der Regel nicht statt. Mit stetiger Abnahme des ersten (R_1) und zweiten Widerstands (R_2) und steigendem Einfluss des zweiten kapazitiven Elements (CPE_2) steigt die Wahrscheinlichkeit eines Versagens der Schicht. Generell ist zu beachten, dass eine Maskierung auftreten kann, wenn der Widerstand und die Kapazität der

Beschichtung um Größenordnungen höher sind als die des in Interaktion tretenden Substrats. Das zweite RC-Glied würde dann in der Systemantwort nicht deutlich in Erscheinung treten [81, 82, 96].

Eine Kombination mit einem Warburg-Element im Falle von deutlich ausgeprägten Diffusionsvorgängen oder eine Erweiterung um weitere RC-Glieder ist ebenfalls denkbar.

3.5.2 Korrosionsprüfungen

Für die Durchführung der Korrosionsprüfungen wurden Versuchsproben mit den Abmessungen von (Länge·Breite·Dicke) 100 mm·100 mm·2 mm beziehungsweise 100 mm·100 mm·1,8 mm in kataphoretisch beschichtetem und blankem Oberflächenzustand in je einfacher Ausführung verwendet. In die Oberflächen der beschichteten Versuchsproben wurde mittig ein 5 cm langer, bis auf das Substrat reichender Ritz mit einer Keramik Klinge eingebracht. Die Reinigung der Proben vor Versuchsbeginn erfolgte mit deionisiertem Wasser und Aceton.

Eine Bewertung erfolgte durch Befund nach Augenschein nach z. B. Korrosionserscheinungen auf der Oberfläche, Unterwanderung am Ritz und Blasenbildung an der der Korrosionsbeanspruchungsquelle zugewandten Versuchsblech-Oberfläche.

3.5.2.1 Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415

Die insbesondere in der Automobilindustrie anerkannte Korrosionsprüfung nach Prüfblatt 621-415 des Verbands der Automobilindustrie (VDA) stellt ein zeitraffendes Laborverfahren mit wechselnder Klimabeanspruchung dar, welches zur vergleichenden Untersuchung von Kraftfahrzeuglackierungen entwickelt wurde. Eine Durchführung des Prüfablaufs unter Verwendung von Bauteilen und Proben mit nicht lackierten, blanken Werkstoffzuständen ist gängige Praxis.

Ein Prüfzyklus (sieben Tage) setzt sich aus sequenziell durchgeführten Teilprüfungen aus 24 Stunden Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227:2006, 96 Stunden Kondenswasser-Wechselklima nach DIN 50017 KFW und 48 Stunden Normalklima nach DIN 50014 zusammen, Bild 45.

Dies bildet stark vereinfacht eine z. B. im Winterbetrieb auftretende Beaufschlagung mit Streusalz und anschließender Wiederbefeuchtung sowie Abtrocknung ab, in denen sich das auf der Oberfläche der Bauteile befindliche Salz unter Umständen verschärfend aufkonzentrieren kann. Am Ende des letzten Feuchtezyklus wurde im Rahmen dieser Untersuchungen an dedizierten Versuchsproben eine zusätzliche elektrochemische Impedanzmessung

durchgeführt, um die Degradation der Beschichtung zu quantifizieren, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Die Gesamtversuchszeit betrug vier Wochen⁴¹.

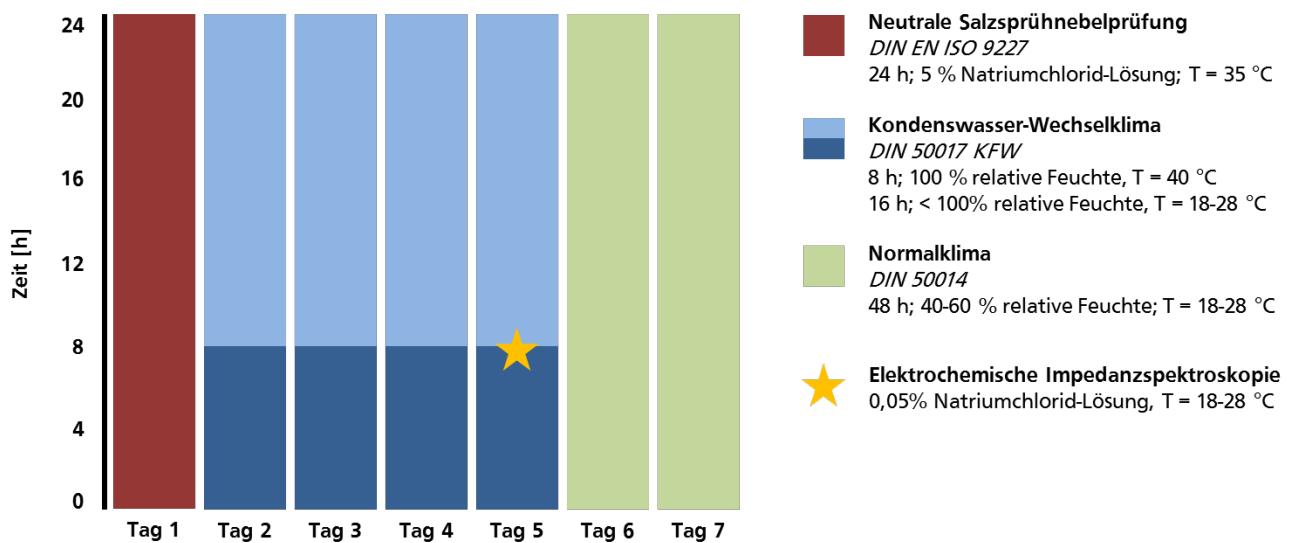


Bild 45 Prüfzyklus der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 und Zeitpunkt der durchgeführten Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)

Für die Durchführung der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 wurde eine Korrosionskammer vom Typ Weiss⁴² SC/KWT 1000 verwendet. Die Versuchsbleche wurden in einem Winkel von 20° zur Vertikalen mit dem Ritz, falls vorhanden, in vertikaler Richtung verlaufend angeordnet. Unbeschichtete Versuchsproben wurden nach Versuchsende gebeizt⁴³ und der Masseverlust durch Wägen vor und nach der Korrosionsprüfung bestimmt.

3.5.2.2 Verschärfte Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414

Die einfachste Klimaprüfung stellt eine Auslagerung von Versuchsproben an Atmosphäre unter natürlichen Bewitterungsbedingungen dar. Dies hat den Vorteil möglichst praxisnaher Umweltbedingungen bei geringem apparativen Aufwand. Nachteilig sind die aufgrund fehlender Zeitraffung langen Versuchszeiten sowie die Abhängigkeit der Ergebnisse von Auslagerungsort und -jahreszeit bzw. Witterungsbedingungen.

In VDA-Prüfblatt 621-414 wird, ähnlich zu Prüfblatt 621-415, eine anstrichtechnische Prüfung für Fahrzeuglacke spezifiziert, die eine Prüfung der Korrosionsschutzwirkung mit und ohne Sonneneinstrahlung, sowie mit und ohne zeitraffendes und verschärfendes Besprühen mit Salzlösung ermöglicht.

⁴¹ In Prüfblatt 621-415 wird eine Prüfdauer von vier bis sechs Wochen empfohlen

⁴² Weiss Umwelttechnik GmbH, Greizer Straße 41 – 49, 35447 Reiskirchen-Lindenstruth

⁴³ Beizlösungen: AA6016: 69%-ige HNO₃, 23°C, 1 min; AZ31: H₂CrO₄, 180 g/l, 80 °C, 3 min

In dieser Arbeit wurde eine Freibewitterung ohne Lichtschutz und mit wöchentlichem Besprühen mit einer 3%-igen Natriumchlorid-Lösung durchgeführt. Die Versuchsproben wurden in einem Winkel von 5° zur Horizontalen auf dem Dach des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe⁴⁴ gen Süden ausgerichtet. Die Versuchszeit betrug, je nach Versuchsreihe, 71 Tage oder 134 Tage⁴⁵, Tabelle 12.

Tabelle 12 Versuchszeitraum und –dauer der verschärften Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414

	Versuchsreihe 1 (V1)	Versuchsreihe 2 (V2)
Zeitraum	17.01. 2010– 31.05. 2010	21.03. 2010– 31.05. 2010
Dauer	134 Tage	71 Tage

⁴⁴ Lage des Zentrum für Konstruktionswerkstoffe in der Stadtmitte Darmstadts, Grafenstraße 2

⁴⁵ In Prüfblatt 621-415 wird eine Prüfdauer von 6 bis 12 Monaten empfohlen

4.1 Entwicklung einer geeigneten Messmethodik zur elektrochemischen Untersuchung des Kurzzeitdegradationsverhaltens von organischen Lackschichten auf Leichtmetallsubstraten

Eine Erfassung der Reaktionskinetik und Korrosionsmechanismen sowie die quantitative Erfassung von Kenngrößen ist das Ziel elektrochemischer Methoden zur vergleichenden Betrachtung unterschiedlicher organischer Lacksysteme. Insbesondere die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird aufgrund der geringen Einflussnahme auf das Werkstoff-Elektrolyt-System für derartige Problemstellungen favorisiert. Die Anwendung dieser Methode setzt streng genommen voraus, dass während der Messung keine Veränderung des Werkstoff-Elektrolyt-Systems auftritt, vgl. Kapitel 2.6.1. Im Umkehrschluss kann aber durch eine sinnvolle und bedachte Anwendung einer möglicherweise modifizierten Methode auf instationäre Systeme eine Aussage zum zeitabhängigen Systemverhalten getroffen werden.

Aluminium- und insbesondere Magnesiumwerkstoffe verhalten sich in metallisch blankem Zustand in für Korrosionsuntersuchungen nicht unüblichen, hochkonzentrierten Chlorid-Lösungen sehr reaktionsfreudig. Daher ist die Wahl einer Korrosionselektrolytlösung mit niedrigem Chlorid-Gehalt zur Charakterisierung des Korrosions- und Korrosionsschutzverhaltens sinnvoll, vgl. Kapitel 3.5.1.2. Organische Lackschichten sind feuchtigkeitspermeable Membrane und können daher keine vollständig dichte Diffusionsbarriere ausbilden. Durch eine falsche Wahl des Elektrolyten kann es in dieser Folge zu übermäßiger Unterkorrosion und Lackperforation kommen, die einer Charakterisierung der Beschichtung abträglich sind, vgl. Kapitel 4.2.3.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Erweiterung der sonst üblichen Messmethodik der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) entwickelt, die die Dauer des Versuchs und die Anzahl der Messungen betrifft. Eine Messung nur eines Impedanzspektrums nach kurzer Immersionsdauer beinhaltet keinerlei Informationen über das Verhalten eines Beschichtungssystems in einem praxisrelevanten, längeren Einsatz. Es wird lediglich das Initialstadium des Beschichtungs-Substrat-Systems unter korrosiven Umgebungsbedingungen untersucht. Aussagen zum weiteren, für den Praxiseinsatz beschichteter Systeme aber essentiellen Verhalten können somit nicht getroffen werden. In der Praxis erfolgt die Untersuchung der Korrosion und Degradation von metallisch blanken und beschichteten Werkstoffen üblicherweise über mehrere Wochen hinweg in korrosiven Umgebungsbedingungen mittels Korrosionsprüfungen.

Gegenüber langzeitigen Korrosionsprüfungen kann mittels elektrochemischer Messanalytik eine schnellere Bewertung des Kurzzeitdegradationsverhaltens und der Schutzwirkung organischer Schichten auf zur Korrosion neigenden metallischen Substraten untersucht

werden. Dazu ist es notwendig, mehrere elektrochemische Messungen innerhalb eines überschaubaren Zeitrahmens von maximal 24 Stunden in regelmäßigen Abständen durchzuführen. Die in dieser Arbeit konzipierte Messabfolge beinhaltet eine 60-minütige Messung des Freien Korrosionspotenzials E_{cor} ⁴⁶ und eine anschließende Aufzeichnung von zehn Impedanzspektren⁴⁷ mit einstündigen Pausenzeiten, vgl. Kapitel 3.5.1.4, Bild 46.

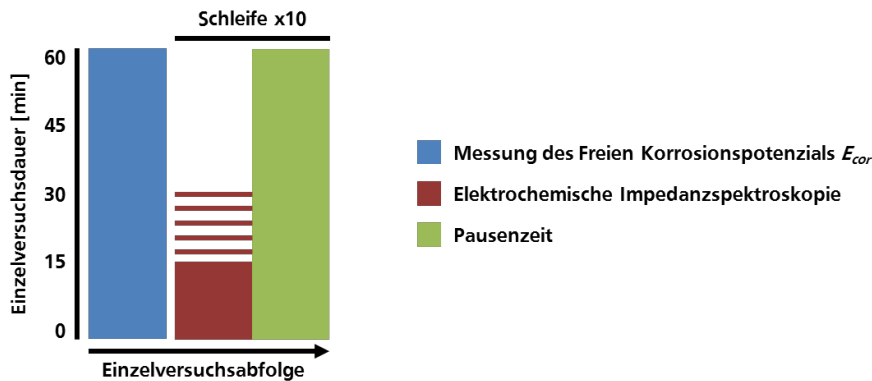


Bild 46 Schematische Darstellung der Einzelversuchsabfolge der Kurzzeitdegradationsversuche

Ergänzend zu dieser Charakterisierung des Kurzzeitdegradationsverhaltens können nach definierter Versuchsdauer herkömmlicher Korrosionsprüfungen, z. B. nach einem Zyklus der mehrwöchigen Korrosionsprüfung, einfache elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt werden und mit dem Kurzzeitdegradationsverhalten korreliert werden, vgl. Kapitel 4.3.3.2. Anhand dieser Methodik kann eine sinnvolle Unterstützung und mit steigender Kenntnisstand der Beschichtungssysteme mögliche Substitution langwieriger Korrosionsprüfungen durch eine wesentlich kürzere Abfolge elektrochemischer Impedanzmessungen erfolgen. Der wesentliche Nutzen ist zudem eine noch vor der Ausprägung makroskopischer Erscheinungsformen mögliche frühzeitige Detektion und Quantifizierung der Degradation organischer Schichten.

Die Auswertung der für die elektrochemische Charakterisierung des Beschichtungs-Substrat-Systems maßgeblichen Impedanzspektren erfolgt zunächst vereinfachend anhand der Ermittlung des Gesamtwiderstands $R_{ges\ 0,1Hz}$ bei der Frequenz $f = 0,1\text{ Hz}$. Das Auftragen der Gesamtwiderstände der gemessenen zehn Impedanzspektren kann als Kennwert für einen zeitlichen Verlauf der Kurzzeitdegradation herangezogen werden. Für diese Arbeit wurden zugunsten einer besseren Übersicht zumeist die Gesamtwiderstände der Spektren zwei und zehn gegenübergestellt, die repräsentativ für eine kurze ($\sim 2,7$ Stunden) und eine deutlich längere ($\sim 13,1$ Stunden) Immersionszeit stehen.

⁴⁶ Die 60-minütige Start-Phase der Messabfolge wird im Fall organisch beschichteter Werkstoffe als Akklimatisierungszeit des Beschichtungssystems genutzt, in der eine Diffusion des Elektrolyten in die porige Schicht erfolgen kann. Eine Messung des Freien Korrosionspotenzials ist hierbei nicht zuverlässig möglich. Siehe auch: „kapazitiver Drift“, vgl. Kapitel 3.5.1.4

⁴⁷ Die Aufzeichnung eines elektrochemischen Impedanzspektrums dauerte je nach Substrat und Oberflächenzustand 15 – 30 min.

Eine stichprobenartige Bewertung der jeweiligen Schicht-Substrat-Systeme erfolgte durch eine arithmetische Mittelung der Gesamtwiderstände über mindestens drei Versuche mit Angabe der Minimal- und Maximalwerte anhand von Fehlerbalken.

Eine eingehendere Betrachtung der elektrochemischen Austauschprozesse an möglicherweise mehreren Grenzflächen des Beschichtungs-Werkstoff-Systems ist für das Verständnis der Ladungsträger-Kinetik an Phasenübergängen der Beschichtung zur Substratoberfläche von großem Interesse. Hierzu ist es nötig anhand physikochemischer Modellbildung ein Abbild des vorliegenden Systems aus einfachen elektrotechnischen Elementen zu generieren, das physikalisch korrekt eine vereinfachte Beschreibung des Systems zulässt. Die Auswahl eines plausiblen Modells gestaltet sich im Einzelfall aber als schwierig, da ein grundlegendes Verständnis der Austauschreaktionen an möglichen Phasenübergängen vonnöten ist. Im Rahmen der Arbeit wurde anhand des jeweils gewählten und plausibilisierten Modells eine Kurvenanpassung durchgeführt und zumeist vergleichend eine Betrachtung der Systemgrößen verschiedener Versuche oder Spektren innerhalb eines Versuchs vorgenommen, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Über diese Größen können Aussagen zur Änderung des Porenwiderstands, zu möglichen Initiierungsphasen von Unterkorrosion und zur Wasseraufnahme abgeleitet werden [82].

Damit kann insbesondere die hier dargestellte, modifizierte Methode der Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) hinsichtlich der Bewertung des Korrosionsverhaltens und der Wirksamkeit korrosionsschützender Beschichtungen ein sinnvolles Werkzeug im Produktentwicklungs- und -verifizierungsstadium für z. B. Werkstoffhersteller und Beschichter darstellen, mit dem dominante Mechanismen und mögliche Ansatzpunkte für Verbesserungsmaßnahmen identifiziert werden können.

Eine Übertragung dieser Messmethodik auf die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens blanker Oberflächenzustände deckschichtbildender Werkstoffe ist generell möglich.

4.2 Untersuchung zur Auswirkung einer Variation charakteristischer Parameter bei der Messung mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Anhand der vorliegenden, beschichteten Werkstoffe wurde der Einfluss des Messaufbaus der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und der durch den Anwender festzulegenden Versuchsparameter und untersucht. Je nach Fragestellung erfordert die Untersuchung die Anwendung verschiedenartiger Messzellen mit unterschiedlich großen, am Versuch teilnehmenden Oberflächen. Im Fall der Messung ebener, heterogener Oberflächen ist es sinnvoll, eine große Versuchsfläche zu wählen, um eine repräsentative Aussage als Integralwert zu erhalten. Die Untersuchung lokaler Oberflächenbereiche an z. B. Wärmeeinflusszonen von Schweißnähten oder Korngrenzen ist es notwendig, eine

wesentlich kleinere Versuchsfläche zu wählen. Ebenso verhält es sich mit den einzustellenden Versuchsparametern, die im Zuge der Untersuchung verschiedenartiger Phänomene und Systemzustände an Werkstoffoberflächen mit und ohne korrosionsschützende Maßnahmen zu wählen sind. Die Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der mit unterschiedlichen Messzellen und Versuchsparametern ermittelter Messwerte muss hierbei kritisch hinterfragt werden und ist Gegenstand der folgenden Untersuchung.

Der Aufbau der Korrosionszelle, die zu wählende Versuchsfläche, die aufgeprägte Spannungsamplitude und die Wahl des Elektrolyten wurden im Rahmen dieser Arbeit als wesentliche Parameter identifiziert, die das Messergebnis von Untersuchungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie von beschichteten Leichtbauwerkstoffen wesentlich beeinflussen können.

Die elektrochemische Charakterisierung des Korrosions- und Degradationsverhaltens der zugrundeliegenden Beschichtungs-Werkstoff-Systeme erfolgt in Kapitel 4.3.

4.2.1 Variation der exponierten Fläche und Auswirkung des Messsystems

In der Literatur ist es üblich, Gesamtwiderstände normiert über die am Versuch teilnehmende Oberfläche anzugeben⁴⁸. Damit soll eine Vergleichbarkeit zu anderen Untersuchungsergebnissen sichergestellt werden.

Unabhängig von der Normierung legt eine genauere Betrachtung nahe, dass die Variation der exponierten Versuchsfläche technischer Oberflächen einen Einfluss auf das Ergebnis elektrochemischer Messungen haben kann. Als mögliche Einflussfaktoren können der Größeneinfluss und die Wahrscheinlichkeitsverteilung von Oberflächenphänomenen genannt werden. Die Wahrscheinlichkeit einer Anwesenheit von Oberflächensingularitäten, wie z. B. Fehlstellen, steigt mit zunehmender Versuchsfläche. Der Einfluss einer Fehlstelle auf das integrale Messergebnis sinkt hingegen mit zunehmender Versuchsfläche, Tabelle 13.

Tabelle 13 Einfluss einer Singularität in der Beschichtung auf das Messergebnis in Abhängigkeit der am Versuch teilnehmenden Versuchsfläche

Größe der Versuchsfläche	
Merkmale	
Einfluss auf das integrale Messergebnis	
Wahrscheinlichkeit des Auftretens	

⁴⁸ Ein elektrischer Widerstand verändert sich umgekehrt proportional zur zugehörigen stromdurchflossenen Fläche. Der Widerstand sinkt demnach bei größerer Fläche und steigt bei kleinerer Fläche. Die Normierung der Gesamtwiderstände erfolgt daher zu [Ohm mal Fläche] [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

Oftmals wird in der Literatur aber keine Angabe über die verwendete Korrosionszelle und die exponierte Oberfläche gemacht. Als generelle Empfehlung wird eine Versuchsfläche von 10 – 30 cm² genannt [82]. Oftmals ist aufgrund von nur begrenzt für Untersuchungszwecke vorliegenden Werkstoffproben die Verwendung einer Messzelle mit kleinerer Versuchsfläche nötig.

Daher wurden die Auswirkungen der vorgenannten Einflüsse auf das Messergebnis anhand einer Versuchsreihe Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten Proben der Legierung AA6016 der zweiten Versuchsreihe mit Sol-Gel-Vorbehandlung Oxsilan[®] 9802 untersucht. Als Korrosionszelle diente die Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM, deren Versuchsfläche mittels Lochblenden auf verschiedene Größen maskiert werden kann. Begleitend wurden identische Untersuchungen mit einem Probenhalter in Becherglasanordnung durchgeführt, vgl. Kapitel 3.5.1.1.

Die Messergebnisse der Versuche an der KTL-beschichteten AA6016-Legierung der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung lagen jeweils bei beiden Messaufbauten über alle gemessenen zehn Spektren nahezu deckungsgleich übereinander. Eine signifikante Degradation der Schicht fand nicht statt. Die aus den Impedanzspektren der Versuche mit variierender exponierter Oberfläche bestimmten, normierten Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ steigen mit der Zunahme der Versuchsfläche an. Der bei $f = 0,1$ Hz bestimmte Gesamtwiderstand steigt bei einer Versuchsflächenänderung von 1 cm² auf 14,6 cm² von $1,0 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $4,0 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ an, Bild 47.

Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass die in Tabelle 13 getätigten Annahmen der Abhängigkeit der Versuchsfläche auf das Ergebnis zutreffen. Damit wird die Größe der Versuchsfläche, obgleich über die Versuchsflächenlänge genormt wurde, einen signifikanten Einfluss auf die Bewertung des Korrosionsverhaltens einer technischen Oberfläche oder Beschichtung haben.

Weiterhin ist die Kenntnis der verwendeten Korrosionszelle von Interesse. Insbesondere bei der elektrochemischen Untersuchung hochohmiger Beschichtungen ist anzunehmen, dass die Messkette und deren Widerstände einen Einfluss auf das Messergebnis haben können. Dazu zählen z. B. Kabelwiderstände und Übergangswiderstände an Kontaktstellen. Dieser Einfluss wurde gegenüberstellend an zwei verschiedenen Messzellen bei nahezu gleicher Versuchsfläche, der Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM (Versuchsfläche 1 cm²) und der Becherglasanordnung mit Probenhalter (Versuchsfläche 1,3 cm²), untersucht, vgl. Kapitel 3.5.1.1.

Wie bei der Messung der variierenden Versuchsflächen zuvor, liegen die jeweiligen Impedanzkurven der zehn gemessenen Einzelspektren nahezu deckungsgleich übereinander. Unterschiede ergaben sich aber in den Kurvenverläufen der beiden Messaufbauten

zueinander, Bild 48. Im Bode-Diagramm sind deutliche Diskrepanzen beider Kurven im Bereich hoher und niedriger Frequenzen sichtbar. Während der Betrag der Impedanz $|Z|$ bei der Messung mit der Aufsatzmesszelle einen über die Frequenz stetig ansteigenden Verlauf aufweist, gibt es eine deutliche Abflachung der Betragskurve der Becherglasanordnung mit Probenhalter. Dies wird begleitend auch im Phasenwinkel durch eine stärkere Winkeländerung der Impedanzkurve bei der Messung in Becherglasanordnung und Probenhalter bei hohen und niedrigen Frequenzen sichtbar.

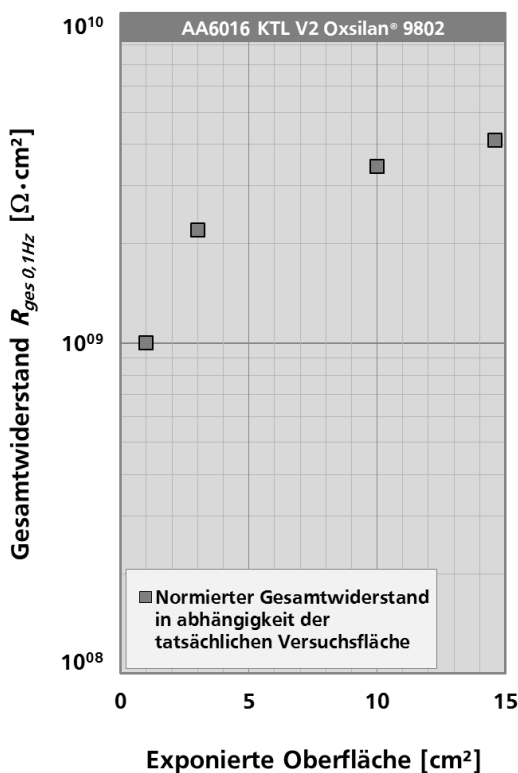


Bild 47 Zunahme der Gesamtwiderstände elektrochemischer Impedanzmessungen mit Zunahme der jeweils am Versuch teilnehmenden Oberfläche

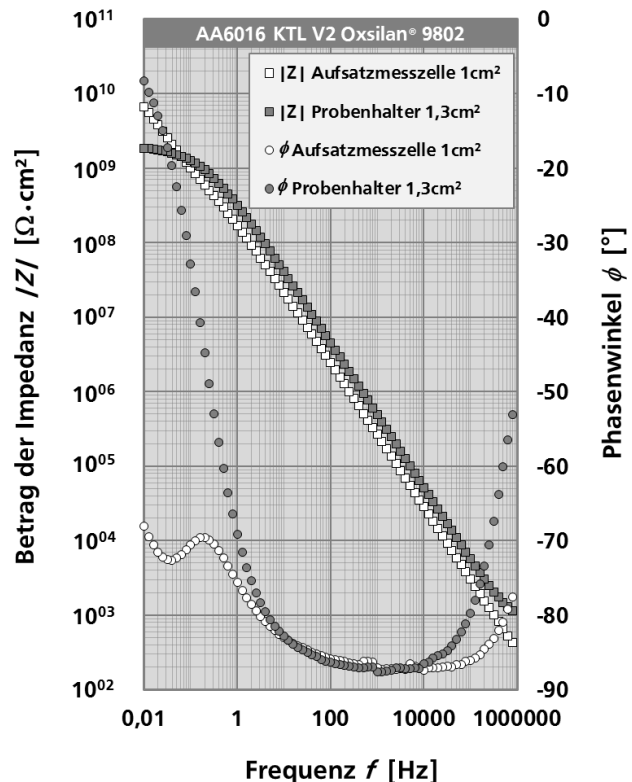


Bild 48 Gegenüberstellung von zwei Elektrochemischen Impedanz-Messungen mit unterschiedlichen Messzellen bei ähnlicher Versuchsfläche, Bode-Diagramm

Offensichtlich ist ein begrenzender Einfluss des Probenhalters auf das Messergebnis vorhanden. Die übrigen Komponenten der Messkette blieben gegenüber der Verwendung der Aufsatzmesszelle unverändert. Im Bereich niedriger Frequenzen unterhalb $f = 1$ Hz ist der Einfluss eines weiteren RC-Glieds, insbesondere im Phasenverlauf sichtbar, das die Impedanzkurve deutlich limitierend beeinflusst. Interessanterweise wird bei dieser Messung ein deutliches Abknicken der Betragskurve aber erst oberhalb $f = 0,1$ Hz sichtbar, weshalb bei beiden Messkurven ein nahezu identischer Gesamtwiderstand von $R_{ges\ 0,1Hz\ 1cm^2} = 1,0 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm^2$ und $R_{ges\ 0,1Hz\ 1,3cm^2} = 1,3 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm^2$ abgelesen werden kann. Eine reine Bewertung des Gesamtwiderstands würde demnach keine deutlichen Unterschiede hervorbringen.

Abhängig von der Fragestellung und der Größe der zu untersuchenden Oberflächenbereiche ist eine Auswahl der Messzelle mit spezifischer Größe der am Versuch teilnehmenden Oberfläche nötig. Die Angabe der mit Elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessenen Gesamtwiderstände von Werkstoff-Elektrolytsystemen erfolgt gemittelt über die Versuchsfläche. Oftmals fehlt in der Dokumentation aber eine Angabe zur Versuchsflächengröße. Eine Vergleichbarkeit von mit verschiedenen Messzellen ermittelten Ergebnissen wurde in dieser Untersuchung hinterfragt.

Generell lässt die Untersuchung den Schluss zu, dass elektrochemische Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Messaufbauten durchaus unterschiedliche Ergebnisse liefern können. Mit zunehmender am Versuch teilnehmenden Oberfläche steigen die abgelesenen normierten Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ nahezu linear an. Ursache dafür ist der Größeneinfluss und die Statistik über die auf der Versuchsfläche befindlichen Fehlstellen. Der verwendete Messaufbau kann zudem durch unterschiedliche, resistive und kapazitive Einflüsse die gemessene Impedanz, insbesondere zu hohen und niedrigen Frequenzen hin, deutlich beeinflussen.

Eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten wird daher erschwert, insbesondere, wenn keine Angaben zum verwendeten Messsystem getätigt werden.

4.2.2 Variation der Spannungsamplitude

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zeichnet sich insbesondere durch ihre geringe Einflussnahme auf das Werkstoff-Elektrolyt-System infolge einer nur geringen Polarisierung aus dem Ruhezustand des Systems aus, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Diese Methode setzt per Definition voraus, dass bei der Polarisierung in derartig kleinen Strom-Spannungsbereichen von einem quasi-linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ausgegangen werden kann, vgl. Kapitel 2.6.1. Daher muss eine Anwendung hoher Spannungsamplituden kritisch betrachtet werden. Üblicherweise wird bei Untersuchungen von sowohl blanken als auch von beschichteten Werkstoffen eine Spannungsamplitude von $\pm 10\text{ mV}$ gewählt. In der Literatur wird bei besonders dichten Lackschichten aber von Spannungsamplituden bis $\pm 500\text{ mV}$ berichtet [69]. Aus der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrung hat sich bei den untersuchten, KTL-beschichteten Werkstoffen eine Spannungsamplitude von $\pm 50\text{ mV}$ bewährt, vgl. Kapitel 3.5.1.4.

Der Einfluss der Spannungsamplitude auf das Messergebnis wurde an Proben der Legierung AA6016 im KTL-beschichteten Zustand der Versuchsreihe 1 (mittlere Schichtdicke $23\text{ }\mu\text{m}$) sowie an KTL-beschichteten Proben der Legierung AZ31 der Versuchsreihe 2 (mittlere Schichtdicke $16\text{ }\mu\text{m}$), jeweils mit Oxsilan[®] 9802-Vorbehandlung, untersucht, vgl. Kapitel 3.4.2.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Spannungsamplitude in sequenziell durchgeführten, elektrochemischen Impedanzmessungen, ohne Pausenzeiten zwischen den Spektren, von 5 mV bis 800 mV sukzessive erhöht. Als Korrosionszelle diente die Aufsatzmazzelle Gamry PTC1TM unter Verwendung eines 0,05%-igen Natriumchlorid-Elektrolyt-Lösung, vgl. Kapitel 3.5.1.

Die Impedanzantwort der KTL-beschichteten Legierung AA6016 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan[®] 9802-Vorbehandlung liegt für alle acht Spektren der ansteigenden Spannungsamplituden bis ± 800 mV deckungsgleich übereinander, Bild 49. Bei der beschichteten AZ31-Probe der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung hingegen ist ein deutlicher Einfluss der Spannungsamplitude auf die Systemantwort sichtbar, Bild 50. Mit Erhöhung der Spannungsamplitude fällt der Betrag der Impedanz $|Z|$ in niedrigen Frequenzbereichen unterhalb 5 Hz stetig ab. Ab einer Spannungsamplitude von ± 200 mV ist eine signifikante Einflussnahme erkennbar.

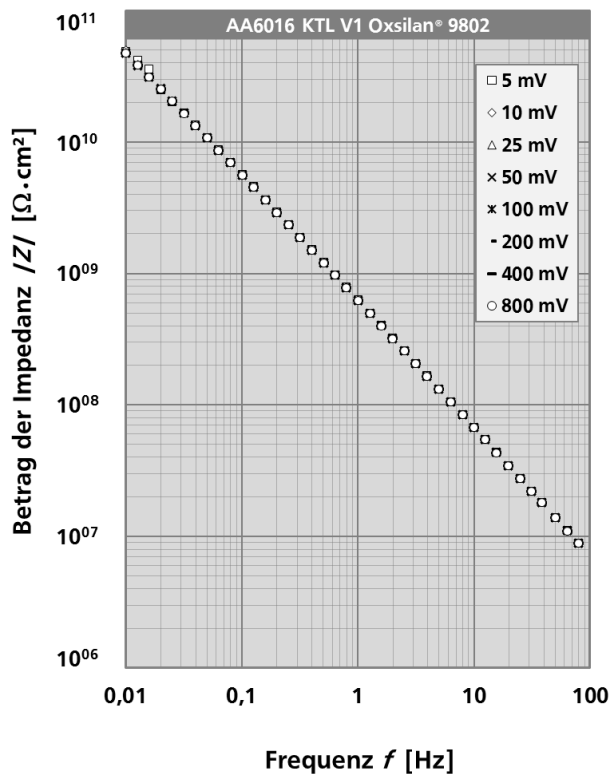


Bild 49 Sequenzielle Erhöhung der Spannungsamplitude ohne Auswirkung auf die Impedanzantwort des Systems, AA6016 KTL V1 Oxsilan[®] 9802, mittlere Schichtdicke 23 μm , Bode-Diagramm

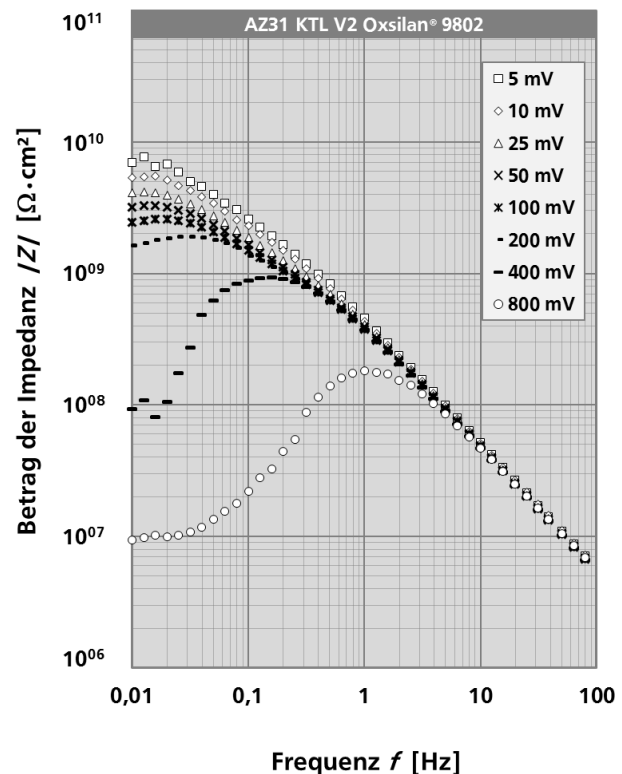


Bild 50 Sequenzielle Erhöhung der Spannungsamplitude mit deutlicher Auswirkung auf die Impedanzantwort des Systems, AZ31 KTL V2 Oxsilan[®] 9802, mittlere Schichtdicke 16 μm , Bode-Diagramm

Der in niedrig konzentrierten chloridhaltigen Elektrolyten erfahrungsgemäß korrosionsbeständige Aluminiumwerkstoff AA6016 entwickelt eine deutlich geringere Korrosions-Triebkraft als der deutlich reaktivere Magnesiumwerkstoff AZ31, vgl. Kapitel 4.3.1. Dies

lässt sich auf eine in diesen schwach chloridhaltigen Elektrolyt-Lösungen stabilere Deckschichtbildung der Aluminium- gegenüber der Magnesiumlegierung und damit zu einer geringeren Neigung zur anodischen Werkstoffauflösung infolge Korrosion zurückführen. Der zweite Aspekt ist die deutlich höhere Schichtdicke der beschichteten Aluminiumlegierung gegenüber der geringeren Schichtdicke der Magnesiumlegierung. Es ist plausibel, dass eine geringere Schichtdicke einer porösen Beschichtung (imperfekte Diffusionsbarriere) eine erhöhte Diffusion des Elektrolyts an die Substratoberfläche zulassen kann.

Die Kombination aus einer hohen Triebkraft der Korrosion des unedlen Werkstoffs mit mäßig beständiger Deckschichtbildung und der größeren Diffusionsmöglichkeit des Elektrolyts zur Substratoberfläche durch eine geringere Schichtdicke führt zu einer höheren Abhängigkeit der Impedanzantwort von der aufgeprägten Spannungsamplitude. Der steigende Abfall des Betrags der Impedanz zu niedrigen Frequenzen hin folgt aus einer mit sinkender Frequenz steigenden Messdauer und damit längeren Polarisationszeit unter sehr hohen Spannungsamplituden.

Eine erhöhte Zugänglichkeit des Elektrolyts zum Substratwerkstoff und gleichzeitige Beanspruchung durch hohe Spannungsamplituden erhöht somit die Wahrscheinlichkeit einer elektrochemischen Korrosion an der Grenzfläche zum Substratwerkstoff und einer daraus entstehenden Schichtdelamination infolge voluminöser Korrosionsprodukte.

Aus dieser Untersuchung lässt sich schließen, dass höhere Spannungsamplituden bei beständigen Werkstoff-Elektrolyt-Systemen mit möglicherweise dicken und dichten Schichten zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie bei kleineren Spannungsamplituden. Im Gegensatz dazu sollte bei Systemen mit höherer Korrosionstriebskraft und niedrigen Schichtdicken eine möglichst geringe Spannungsamplitude gewählt werden, um die Beeinflussung des Systems so gering wie möglich zu halten. Kann dies aus messtechnischen Gründen, wie z. B. erhöhtes Rauschen durch zu niedrige Ströme, nicht gewährleistet werden, muss eine kritische Betrachtung der resultierenden Ergebnisse erfolgen. Für die in den weiteren Untersuchungen gewählte Spannungsamplitude von ± 50 mV ist für kritische Werkstoff-Schichtdickensysteme, wie das an dieser Stelle untersuchte AZ31 KTL V2 Oxsilan[®] 9802, eine geringfügige Einflussnahme zu erwarten. Kurzzeitdegradationsversuche über mehrere Spektren hinweg sollten dahingehend kritisch betrachtet werden.

Die Auswahl der Spannungsamplitude kann, abhängig vom Beschichtungs-Werkstoff-Elektrolyt-System, einen deutlichen Einfluss auf das Messergebnis haben. Es konnte gezeigt werden, dass eine Einflussnahme der Spannungsamplitude bei der Untersuchung von den hier betrachteten, beschichteten Leichtmetallen mit steigender Porosität der gewählten,

imperfekten Diffusionsbarriere und mit steigender elektrochemischer Triebkraft des verwendeten Substrats zunimmt. In der Anwendung sind daher eine kritische Auswahl der Spannungsamplitude und gegebenenfalls eine Überprüfung der Auswirkung nötig, um eine Charakterisierung verschiedenartiger Systeme durchführen zu können. Im Sinne einer geringen Einflussnahme der Methode auf den Oberflächenzustand sollte die Höhe der Spannungsamplitude so gering wie möglich gewählt werden. Für die Charakterisierung der unbeschichteten Werkstoffoberflächen wurde daher eine Spannungsamplitude von ± 10 mV gewählt, bei beschichteten Oberflächen ± 50 mV.

4.2.3 Variation der Elektrolytkonzentration

Eine weitere Systemgröße, die das Korrosionsverhalten deutlich beeinflussen kann, ist der verwendete Korrosionselektrolyt. Für die Charakterisierung der Blankkorrosionseigenschaften und der Beschichtung in elektrochemischen Versuchen wurde ein niedrigkonzentrierter Elektrolyt mit 0,05 % Natriumchlorid gewählt, vgl. Kapitel 3.5.1.2. Vergleichend wurde die bei Korrosionsprüfungen häufig verwendete 5%-ige Natriumchlorid-Lösung verwendet. Als Messzelle diente die Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM.

Analog der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Spannungsamplituden, wurden Versuchsbleche der beschichteten Werkstoffe AA6016 der Versuchsreihe 1 (mittlere Schichtdicke $23\text{ }\mu\text{m}$) und AZ31 der Versuchsreihe 2 (mittlere Schichtdicke $16\text{ }\mu\text{m}$) mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung gewählt.

Eine Betrachtung des Betrags und des Phasenwinkels der Impedanz des jeweils zehnten Spektrums der Versuche mit natriumchloridhaltiger Elektrolyt-Lösung der Konzentrationen 0,05 % und 5 % zeigt deutliche Unterschiede der Kurvenverläufe bei hohen und niedrigen Frequenzen bei der Messung der beschichteten Aluminiumlegierung AA6016 auf, Bild 51. Die Kurve des Betrags der Impedanz unter Verwendung des Elektrolyts mit 0,05 % Natriumchlorid steigt über nahezu den gesamten Frequenzbereich mit abnehmender Frequenz stetig und linear an. Im Gegensatz dazu flacht die Betragskurve der Impedanz bei Verwendung des höher konzentrierten Elektrolyts mit 5 % Natriumchlorid zu niedrigeren Frequenzen ab einer Frequenz von etwa $f = 0,3$ Hz ab. An dem Verlauf des Phasenwinkels des Versuchs mit 5%-iger Natriumchlorid-Elektrolyt-Lösung ist damit einhergehend bereits ab $f = 20$ Hz eine deutliche Winkeländerung zu niedrigen Frequenzen zu erkennen.

Eine Gegenüberstellung der Beträge und der Phasenwinkel des jeweils ersten und zehnten Spektrums von KTL-beschichteten AZ31-Versuchsproben der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung dokumentiert mögliche signifikante Unterschiede bei der Verwendung eines niedrig- oder hochkonzentrierten Natriumchlorid-Elektrolyts mit einem beschichteten,

elektrochemisch reaktionsfreudigeren Werkstoff, Bild 52. Die Betragskurven der beiden Elektrolytkonzentrationen liegen im ersten Spektrum noch nahezu deckungsgleich übereinander. Jedoch sind die Betragskurven im zehnten Spektrum bei Verwendung eines 0,05%-igen oder 5%-igen Elektrolyts signifikant unterschiedlich. Während der Gesamtwiderstand unter Verwendung des 5%-igen Elektrolyts von ersten zum zehnten Spektrum um sechs Dekaden von $R_{ges\ 0,1Hz, 1} = 3,3 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm^2$ auf $R_{ges\ 0,1Hz, 10} = 2,9 \cdot 10^3 \Omega \cdot cm^2$ absinkt, ist die Verringerung des Gesamtwiderstands unter Verwendung des 0,05%-igen Elektrolyts um nur eine Dekade von $R_{ges\ 0,1Hz, 1} = 3,7 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm^2$ auf $R_{ges\ 0,1Hz, 10} = 2,1 \cdot 10^8 \Omega \cdot cm^2$ deutlich geringer.

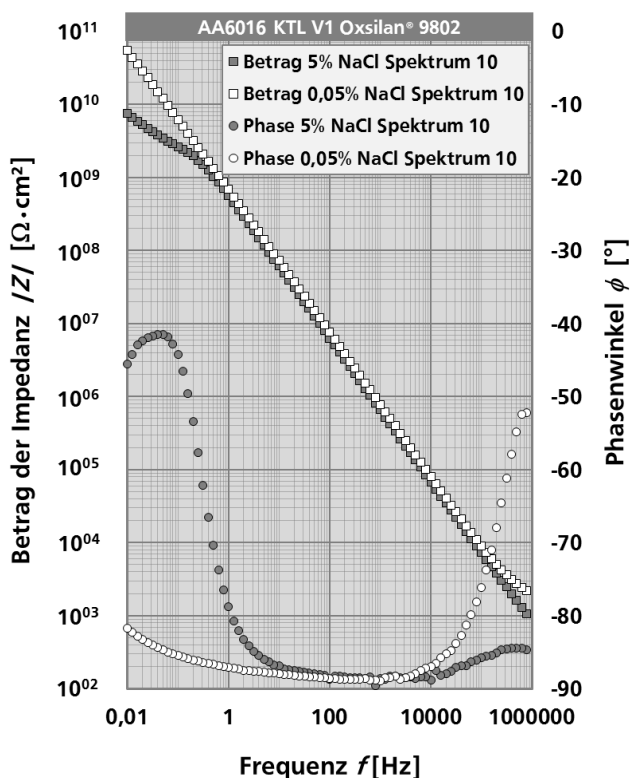


Bild 51 Betrags- und Phasenverläufe der Impedanz bei Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlich hoher Natriumchlorid-Konzentration, Beschichtete Aluminiumlegierung AA6016 KTL V1 Oxsilan® 9802, Bode-Diagramm

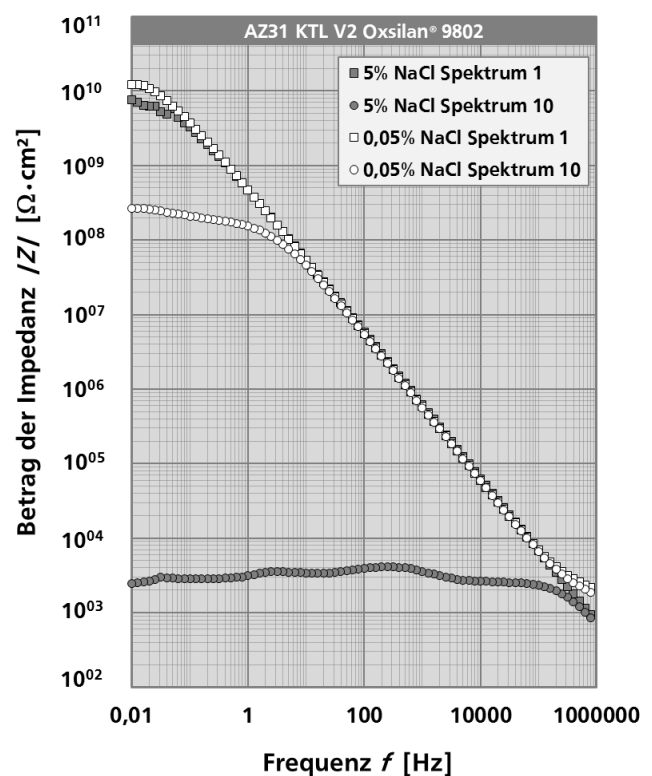


Bild 52 Betragsverläufe der Impedanz bei Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlich hoher Natriumchlorid-Konzentration, Darstellung der Spektren eins und zehn, Beschichtete Magnesiumlegierung AZ31 KTL V2 Oxsilan® 9802

Die Darstellung einiger der zehn Spektren des Versuchs mit 5 %-iger Natriumchlorid-Lösung stellt die Stadien der Degradation der Beschichtung im Verlauf des Versuchs dar, Bild 53. Ab dem sechsten Spektrum, also nach einer Versuchsdauer von etwa 8,5 Stunden, tritt nach dem Initialstadium, mit nur geringem Absinken der Betragskurve der Impedanz, eine massive Verringerung der Betragskurve der Impedanz auf, die in folgenden Spektren mit einem Abknicken zu immer höheren Frequenzen deutlicher hervor tritt. Eine Begutachtung der Versuchsprobe nach dem Versuch offenbart eine makroskopisch deutlich

sichtbare Schichtperforation mit tiefengängiger Lochkorrosion (etwa $\varnothing 2,5$ mm) des Substratwerkstoffs. Der Gesamtwiderstand im zehnten Spektrum entspricht etwa dem Gesamtwiderstand des blanken Werkstoffs, vgl. Kapitel 4.3.1.2. Die Anodenreaktion beschränkt sich demnach auf die Fehlstelle. Durch die Polarisation tritt eine lokal sehr hohe Stromdichte auf, die eine hohe Tiefengängigkeit der Korrosion bewirken kann. Die Beschichtung besitzt zu diesem Zeitpunkt keinerlei Schutzwirkung mehr.

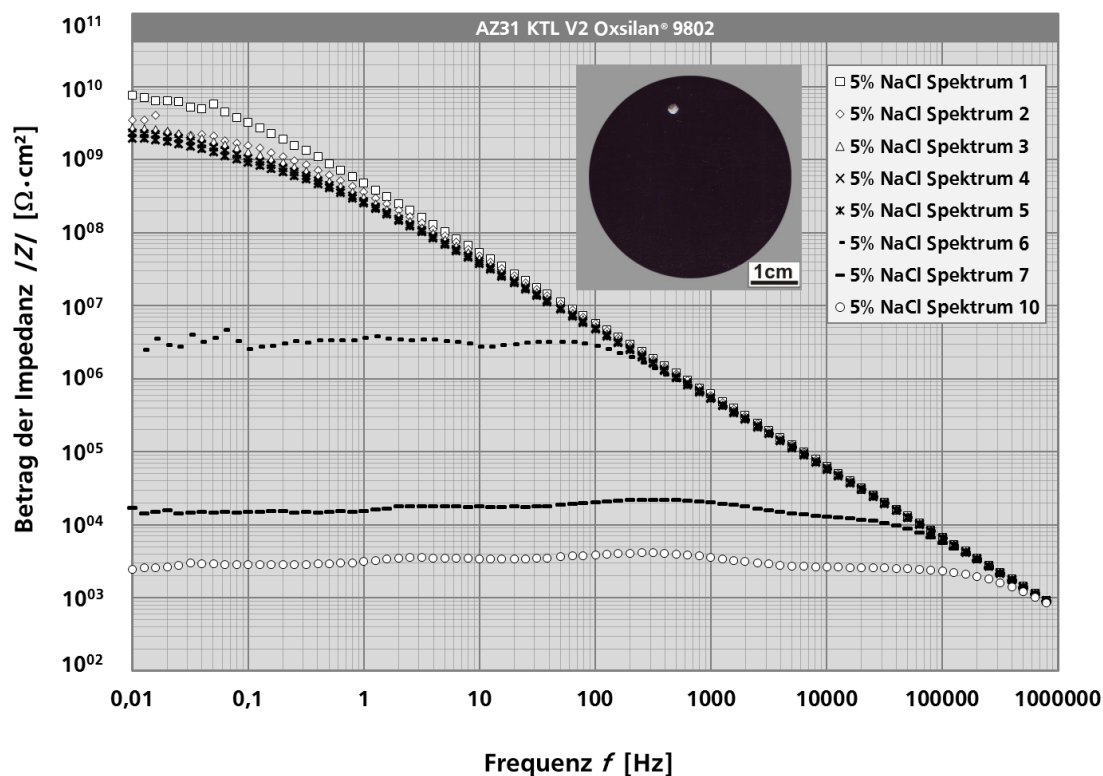


Bild 53 Darstellung von acht der zehn Spektren einer elektrochemischen Impedanzmessung einer beschichteten AZ31-Versuchsprobe der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan®-Vorbehandlung, deutliches Absinken der Betragskurve und des Gesamtwiderstands ab dem sechsten Spektrum, Schichtperforation und Substratkorrosion der Versuchsprobe

Die Wahl der Konzentration des Elektrolyten hat, abhängig vom gewählten Werkstoff und Porosität der Beschichtung, einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis. Bei den untersuchten KTL-beschichteten Leichtmetallen AZ31 und AA6016 konnte bei wiederholender Messung von Impedanzspektren eine höhere Degradation der Beschichtung mit dem höher konzentrierten Natriumchlorid-Elektrolyt in den späteren Spektren festgestellt werden. Dieser Einfluss nimmt mit steigender Triebkraft der Korrosion des gewählten Substrats deutlich zu. Bei hohen Versuchsdauern kann eine Perforation der Beschichtung und Korrosion des Substratwerkstoffs auftreten. Entscheidend für die Wahl der Elektrolytkonzentration ist daher die Aussagefähigkeit bei einer Schichtcharakterisierung oder die Annahme der nachzubildenden Betriebsbedingungen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Schichtcharakterisierung wurde der 0,05%-ige Natriumchlorid-Elektrolyt-Lösung gewählt.

In der Anwendung bedeutet dies, dass eine Charakterisierung von beschichteten Werkstoffen möglichst mit niedrig konzentrierten Elektrolyten durchgeführt werden sollte. Mittels höher konzentrierter Elektrolytlösungen kann ein beschleunigt fortschreitendes Degradationsverhalten abgebildet werden. Dauertauchbedingungen sind jedoch für die Anwendung selten relevante Beaufschlagungsbedingungen und können daher keine realitätsnahen Ergebnisse mit ähnlichen Befunden wie unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen liefern.

4.3 Elektrochemische Untersuchungen zur Charakterisierung des Systemverhaltens der metallischen unbehandelten und der beschichteten Werkstoffe in chloridhaltigen Elektrolyten

4.3.1 Korrosionseigenschaften und Kurzzeitverhalten der unbehandelten Werkstoffe

4.3.1.1 Zyklische potenziodynamische Polarisationsversuche

Die potenziodynamische Polarisation der Werkstoffoberfläche ist eine etablierte wie wirkungsvolle Methode zur Charakterisierung der Korrosionseigenschaften unbeschichteter Werkstoffe. Die Polarisation erfolgt vom kathodischen in den anodischen Bereich mit Polarisationsumkehr und einer Wiederholung über 20 Zyklen. Die Messungen wurden im Probenhalter in Becherglasanordnung durchgeführt, vgl. Kapitel 3.5.1.

Die Magnesiumknetlegierung AZ31 weist im unbeschichteten, blanken Oberflächenzustand in 0,05 %-iger Natriumchlorid-Lösung zunächst ein passivierendes Verhalten auf, Bild 54 Zyklus 1 und Bild 55 Zyklus 1. Ausgehend von einem Potenzial $E_{i=0;1} = -1225 \text{ mV}_H$ im ersten Zyklus nehmen die Ströme in anodischer Polarisationsrichtung in moderatem Maße zu und erreichen nach 50 mV etwa $i_{+50\text{mV}} = 0,0003 \text{ mA/cm}^2$. Das Ende des Passivbereichs ist durch das Durchbruchspotenzial E_D begrenzt, welches durch das instationäre Verhalten des deckschichtbildenden Werkstoffs in der gewählten 0,05%-igen Natriumchlorid-Lösung stark schwanken kann. In den repräsentativen Beispielkurven beträgt dieses $E_D = -795 \text{ mV}_H$ bzw. $E_D = -912 \text{ mV}_H$ bei etwa $i = 0,002 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $i = 0,004 \text{ mA/cm}^2$. Nach Erreichen der Umkehrstromdichte i_u erfolgt die Polarisation in kathodische Richtung mit erhöhter Potenzialänderungsgeschwindigkeit bei bleibend hohen Stromdichten. Das zweite Potenzial mit Strom $i = 0$ ($E_{i=0;2}$) ist zu edleren Potenzialen verschoben als $E_{i=0;1}$.

In späteren Zyklen konnten zwei verschiedene Verhaltensweisen des instationären Werkstoff-Elektrolyt-Systems aufgrund des Verhaltens der instabilen Deckschicht beobachtet werden. Eine Möglichkeit ist eine Aktivierung der Oberfläche, die in der

Stromdichte-Potenzialkurve durch die Verschiebung der Kurve um mehr als eine Dekade in höhere Stromdichtebereiche sowie die Verkürzung des anodischen Asts aufgrund eines früheren Erreichens der Umkehrstromdichte i_u charakterisiert ist, Bild 54 Zyklus 20.

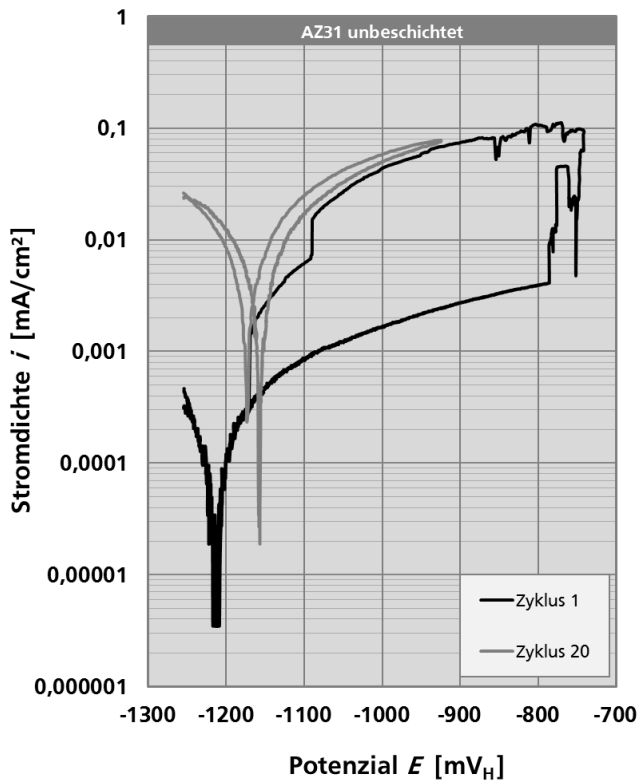


Bild 54 Stromdichte-Potenzialkurven, AZ31 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär-passives Verhalten mit Übergang zu aktivem Verhalten in späteren Zyklen

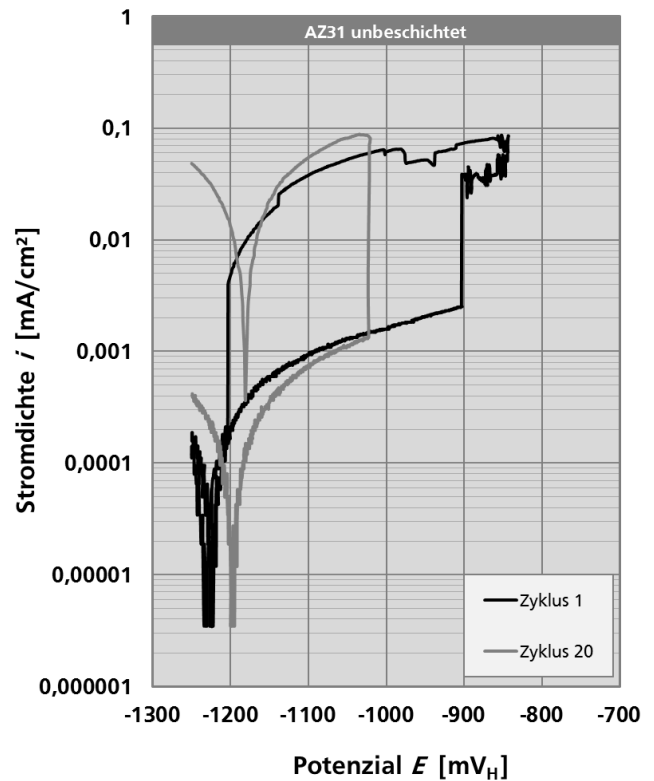


Bild 55 Stromdichte-Potenzialkurven, AZ31 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär-passives Verhalten ohne dauerhafte Aktivierung der Oberfläche

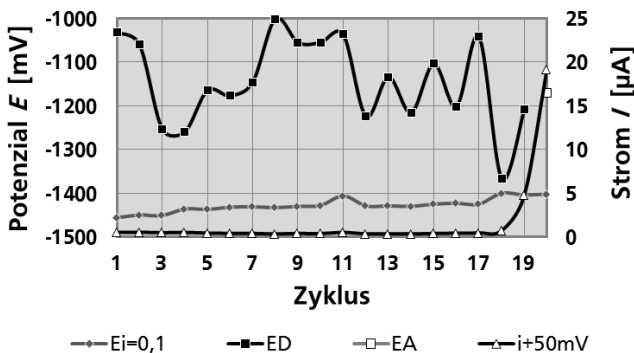


Bild 56 Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Bild 54, Aktivierung der Oberfläche ab Zyklus 18, keine Repassivierung

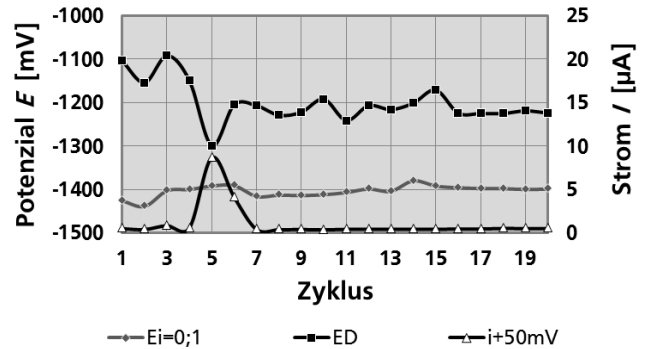


Bild 57 Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Bild 55, Repassivierung der Oberfläche nach Aktivierung in Zyklus 5

Die Initiierung der Oberflächenaktivierung trat bei diesem Versuch ab Zyklus 18 auf. Zu erkennen ist dies an den ansteigenden Stromdichten und der tendenziellen Schrumpfung des Passivbereichs, also Annäherung des Durchbruchpotenzials E_D an das Potenzial $E_{i=0;1}$,

bis kein Passivbereich mehr erkennbar ist, Bild 56. Die Ströme stiegen parallel dazu stetig an. Eine anschließende Repassivierung fand innerhalb des Messzeitraums nicht statt.

Die zweite Möglichkeit ist eine dauerhafte Passivierung der Oberfläche durch die Deckschicht oder eine Repassivierung nach lokaler Aktivierung, Bild 56. In Zyklus 5 kann ein Anstieg der Stromdichte i_{+50mV} bei gleichzeitigem Absinken des Durchbruchpotenzials E_D beobachtet werden, Bild 57. In den nachfolgenden Zyklen kehren die Stromdichte i_{+50mV} und das Durchbruchpotenzial E_D auf die vorherigen Werte zurück und bleiben bis Zyklus 20 nahezu konstant. Offensichtlich fand hier eine lokale Aktivierung und Repassivierung der Oberfläche statt.

Die lokale Aktivierung und Repassivierung ist stochastischer Natur und liegt in der Anzahl und Verteilung potenzieller Schwachstellen in der Deckschicht begründet. An diesen kann es, je nach Werkstoffprobe, zu einer lokalen Verletzung der Deckschicht durch den Einfluss korrosionsförderlicher Agenzien wie z. B. Halogenide kommen, vgl. Kapitel 2.4. Der Elektrolyt kann infolgedessen auf durchgängigen Pfaden durch die verletzte Deckschicht mit der blanken Werkstoffoberfläche in Kontakt treten und nicht zuletzt aufgrund eines schlechten Anoden- / Kathoden-Verhältnisses lokal erhöhte Korrosionsumsätze fördern. Durch die entstehenden oxidischen und hydroxidischen Korrosionsprodukte kann es zu einer Ausheilung der Schicht, der Repassivierung, kommen, sofern diese nicht durch die Anwesenheit von z. B. Halogeniden gestört wird.

Bei einer Polarisierung in kathodischer Richtung liegen die Stromdichten des exemplarisch betrachteten Zyklus 20 der immer wieder repassivierenden Oberfläche auf einem ähnlichen Niveau wie die des Zyklus 20 des Versuchs mit dauerhaft aktivierter Oberfläche, Bild 55, vgl. Bild 54. Daraus lässt sich schließen, dass die Massenumsätze des in Lösung gehenden Werkstoffs während der Polarisierung in kathodische Richtung unabhängig des Einflusses der Deckschichtstabilität vergleichbar hoch sein sollten. Eine generelle Tendenz zur Verschiebung der Stromdichte-Potenzialkurve zu edleren Potenzialen mit steigenden Zyklen ist zu erkennen.

Die Stromdichte-Potenzialkurve der Aluminiumlegierung AA6016 befindet sich im Potenzialbereich zu deutlich edleren Werten verschoben, als die Kurven der Magnesiumlegierung AZ31, Bild 58. Des Weiteren liegen die Stromdichten um etwa eine Dekade verschoben auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Ausgehend von einem Potenzial von $E_{i=0;1} = -560 \text{ mV}_H$ nehmen die Stromdichten in anodischer Polarisationsrichtung in moderatem Maße zu und erreichen nach einer anodischen Polarisierung von 50 mV Werte um $i_{+50mV} = 0,00008 \text{ mA/cm}^2$. Das Durchbruchpotenzial wird bei $E_D = -168 \text{ mV}_H$ bei einer Stromdichte von $i = 0,002 \text{ mA/cm}^2$ erreicht. Nach der Polarisationsumkehr sinken die Stromdichten in kathodischer Polarisationsrichtung kontinuierlich ab. Das Potenzial $E_{i=0;2}$

ist zu edleren Potenzialwerten verschoben als $E_{i=0;1}$. Mit Erhöhung der Zyklen verkleinert sich der Passivbereich bei gleichzeitig geringeren Schwankungen des Durchbruchspotenzials E_D zwischen den Zyklen, Bild 59.

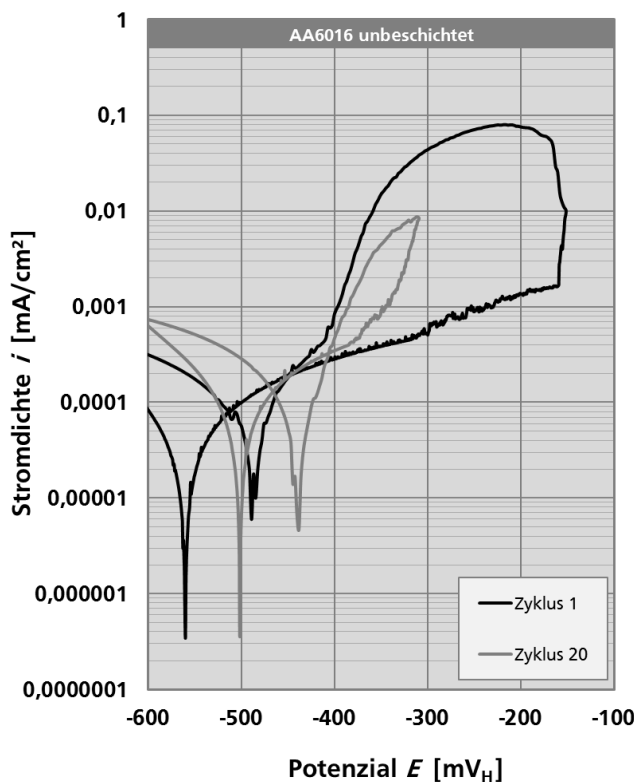


Bild 58 Stromdichte-Potenzialkurven, AA6016 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär-passives Verhalten ohne dauerhafte Aktivierung der Oberfläche

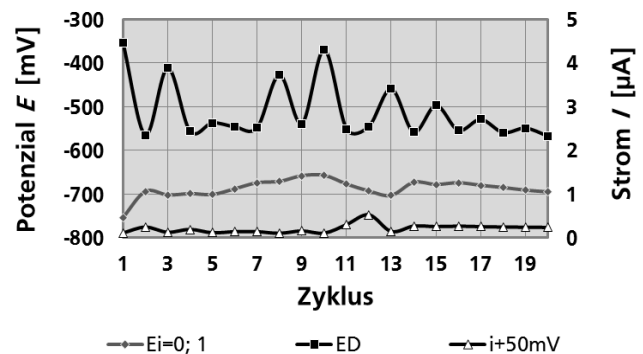


Bild 59 Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Stromdichte-Potenzialkurve aus Bild 58

Tendenziell ist eine geringfügige Verschiebung der Stromdichte-Potenzialkurve zu edleren Potenzialen mit steigenden Zyklen zu beobachten. Die Höhe der Stromdichten verändert sich nicht wesentlich im Verlauf der gemessenen 20 Zyklen. Eine generelle Aktivierung der Oberfläche findet nicht statt.

Grundsätzlich ist bei den Stromdichte-Potenzialverläufen der passiv vorliegenden Oberflächenzustände zu beobachten, dass der zweite Potenzialwert bei $i=0$, $E_{i=0;2}$ ein edleres Potenzial aufweist, als $E_{i=0;1}$. Das deutet darauf hin, dass nach der Polarisationsumkehr in kathodischer Polarisationsrichtung, also der Repassivierungsphase mit einer abnehmenden elektrochemischen Beanspruchung, eine gegenüber dem vorherigen Oberflächenzustand beständigere Deckschicht mit möglicherweise verbesserter Schutzwirkung aufgebaut wird.

Die betrachteten, unbeschichteten Werkstoffe AZ31 und AA6016 weisen in der verwendeten schwach chloridhaltigen Elektrolyt-Lösung generell ein instationär-passives Verhalten auf. Eine lokale Aktivierung an Fehlstellen der porösen Deckschicht und anschließender Lochkorrosion findet bei Erreichen unterschiedlich hoher Durchbruchspotenziale statt. Eine Repassivierung ist bei beiden Werkstoffen im verwendeten Elektrolyten möglich, jedoch tritt diese bei AZ31 aufgrund des gegenüber AA6016 transienteren Charakters nicht zwangsläufig auf. Generell sind die Stromdichte-Potenzialkurven der Magnesiumlegierung um etwa 600 mV in Richtung unedlerer Potenzialbereiche und etwa eine Dekade zu höheren Stromdichten verschoben.

Der Magnesiumwerkstoff AZ31 ist in der gewählten Elektrolytlösung der elektrochemisch aktivere und transientere Werkstoff mit einer größeren korrosiven Triebkraft als der Aluminiumwerkstoff AA6016. In einer elektronen- und ionenleitenden Verbindung würde der unedlere Werkstoff AZ31 zur bevorzugt aufgelösten Anode, der edlere Werkstoff AA6016 zur geschützten Kathode. In Hinblick auf atmosphärische Korrosionsbedingungen ist ein ähnliches Korrosionsverhalten mit galvanischer Elementbildung im Bereich der Schweißnaht zu erwarten.

4.3.1.2 Wiederholte Elektrochemische Impedanzspektroskopie und physikochemische Interpretation

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) setzt per Definition stationäre Systeme während der Messung eines Spektrums voraus, vgl. Kapitel 2.6.1. Viele unbeschichtete Werkstoffe, wie z. B. die hier untersuchten Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe, sind in vielen wässrigen Elektrolyten aber unbeständig. Dennoch ist diese Methode für die Untersuchung dieser instationären Korrosionsvorgänge höchst interessant. Aufgrund der geringen Einflussnahme durch eine geringe Spannungsamplitude findet keine starke Werkstoffschädigung an der Oberfläche statt. Somit ist eine Charakterisierung des Werkstoffverhaltens nahe des Freien Korrosionspotenzials grundsätzlich möglich. Mittels einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode mit einer wiederholten Messung elektrochemischer Impedanzspektren kann zudem das Korrosionsverhalten der Werkstoffe in dem gewählten Elektrolyt über die Zeit aufgezeigt werden.

Die Messungen mit den Werkstoffproben der Magnesiumlegierung AZ31 und die Aluminiumlegierung AA6016 erfolgten im Probenhalter in Becherglasanordnung, vgl. Kapitel 3.5.1. Der bei der schmelzgeschweißten Mischverbindung eingesetzte Aluminiumdraht AlSi12 wurde in Drahtform mit gleicher Fläche von 1,3 cm² untersucht.

Die in der gewählten 0,05 %-igen neutralen Natriumchlorid-Elektrolyt-Lösung unbeständige Magnesiumlegierung AZ31 weist gegenüber der stabileren Deckschichten aufbauenden Aluminiumlegierung AA6016 signifikant geringere Gesamtwiderstände auf, Bild 60. Im zweiten Spektrum beträgt die mittlere Differenz mehr als eine Dekade. Beide Werkstoffe erfahren über die Zeit bis zum zehnten Spektrum eine geringfügige Abnahme des Gesamtwiderstands. Der Schweißzusatzwerkstoff AlSi12 weist deutlich niedrigere Gesamtwiderstände auf als die Aluminiumlegierung AA6016 oder die Magnesiumlegierung AZ31. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Silizium als Element elektrochemisch unedler ist als Aluminium und Mischphasen aus Aluminium und Silizium erfahrungsgemäß selektiv angegriffen werden können. Ein weitere Einflussgröße ist der Oberflächenzustand, der nicht dem, der zum Vergleich herangezogenen AZ31- und AA6016-Proben entspricht.

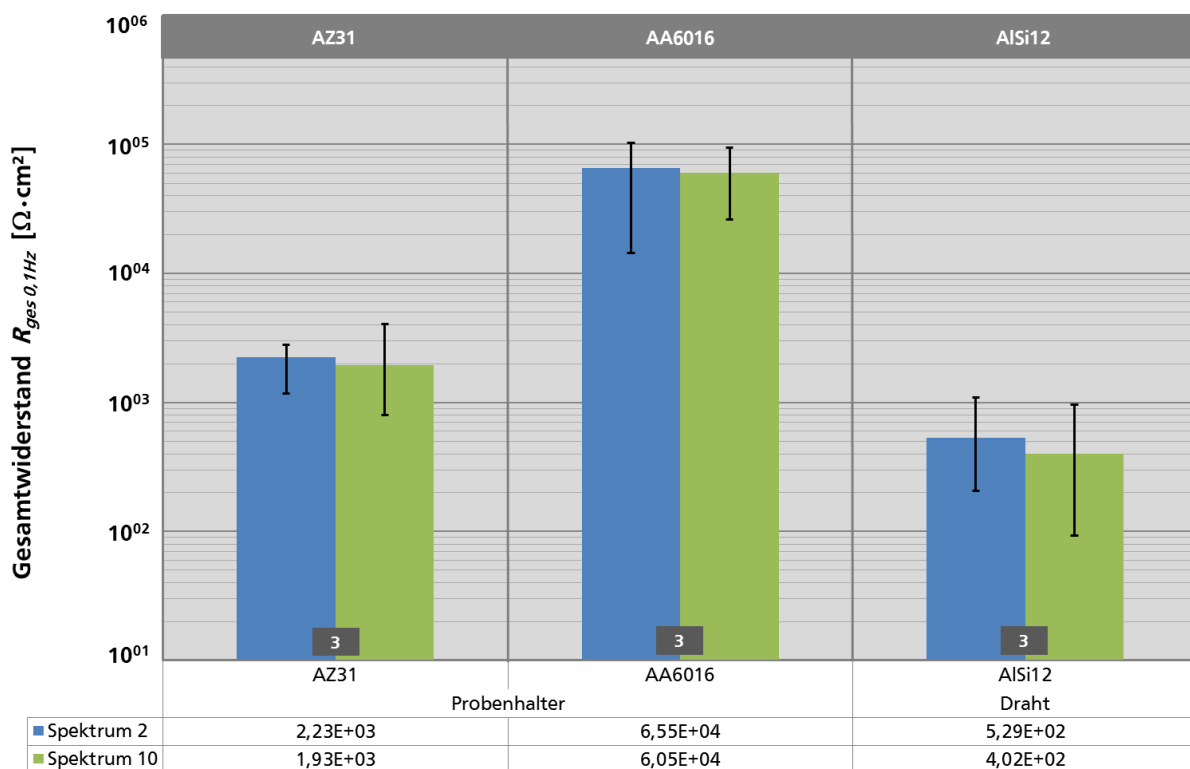


Bild 60 Unbehandelte Werkstoffe, Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ der Spektren zwei und zehn, Versuche mit Probenhalter im Becherglas bzw. direkt am Drahtwerkstoff, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß

Mittels der elektrochemisch gemessenen Impedanzspektren wird insbesondere anhand der unbehandelten Magnesiumlegierung AZ31 der instationäre Charakter in der neutralen, 0,05%-igen Natriumchlorid-Lösung deutlich. Im Verlauf des Betrags der Impedanz $|Z|$ und besonders im Verlauf des Phasenwinkels ϕ wird ab etwa $f = 1$ Hz zu niedrigen Frequenzen hin ein unsteter Messwerteverlauf sichtbar mit erhöhter Streuung bis in den positiven Phasenwinkelbereich, Bild 61 Spektrum 2. Dies resultiert aus den zu niedrigen Frequenzen hin immer länger werdenden Messdauern und gleichzeitig an der Werkstoffoberfläche

auftretenden Korrosionsreaktionen. In Einzelfällen kann in späteren Spektren auch ein Absinken des Gesamtwiderstands innerhalb eines Spektrums ab $f = 1$ Hz beobachtet werden, Bild 61 Spektrum 10.

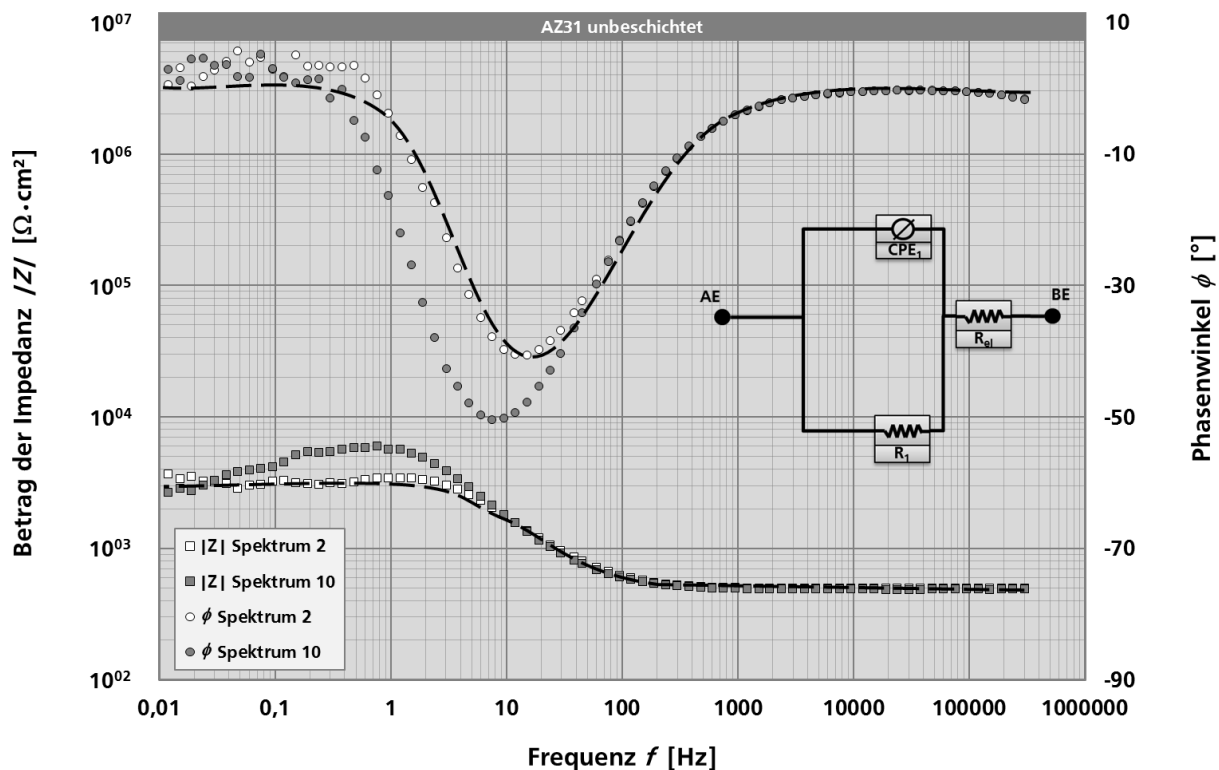


Bild 61 Unbeschichteter Werkstoff AZ31, Darstellung des zweiten und zehnten Spektrums und der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles im Bode-Diagramm

Tabelle 14 Größen der Kurvenanpassung der elektrochemischen Impedanzkurve des zweiten Spektrums einer unbeschichteten AZ31-Probe nach der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles

Modell		Randles
Element	Einheit	
R_{el}	$[\Omega]$	381
R_1	$[\Omega]$	$2,3 \cdot 10^3$
CPE_1	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
n		0,89

Die Kurvenanpassung erfolgt für deckschichtbildende Werkstoffe üblicherweise nach dem vereinfachten Modell nach Randles, welches für diesen Anwendungsfall plausibilisiert wurde, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Das Constant Phase Element CPE_1 symbolisiert die Doppelschichtkapazität, der Widerstand R_1 den Polarisationswiderstand der natürlichen Deckschicht des passivierenden Werkstoffs. Aufgrund des instationären Systemverhaltens

folgt die aus dem Modell errechnete Kurve den Messwerten, insbesondere in diesen Bereichen, im vorliegenden Fall ab etwa $f = 1$ Hz, nicht ausreichend genau. Dies lässt Unsicherheiten insbesondere bei der Bestimmung des Polarisationswiderstands R_1 erwarten.

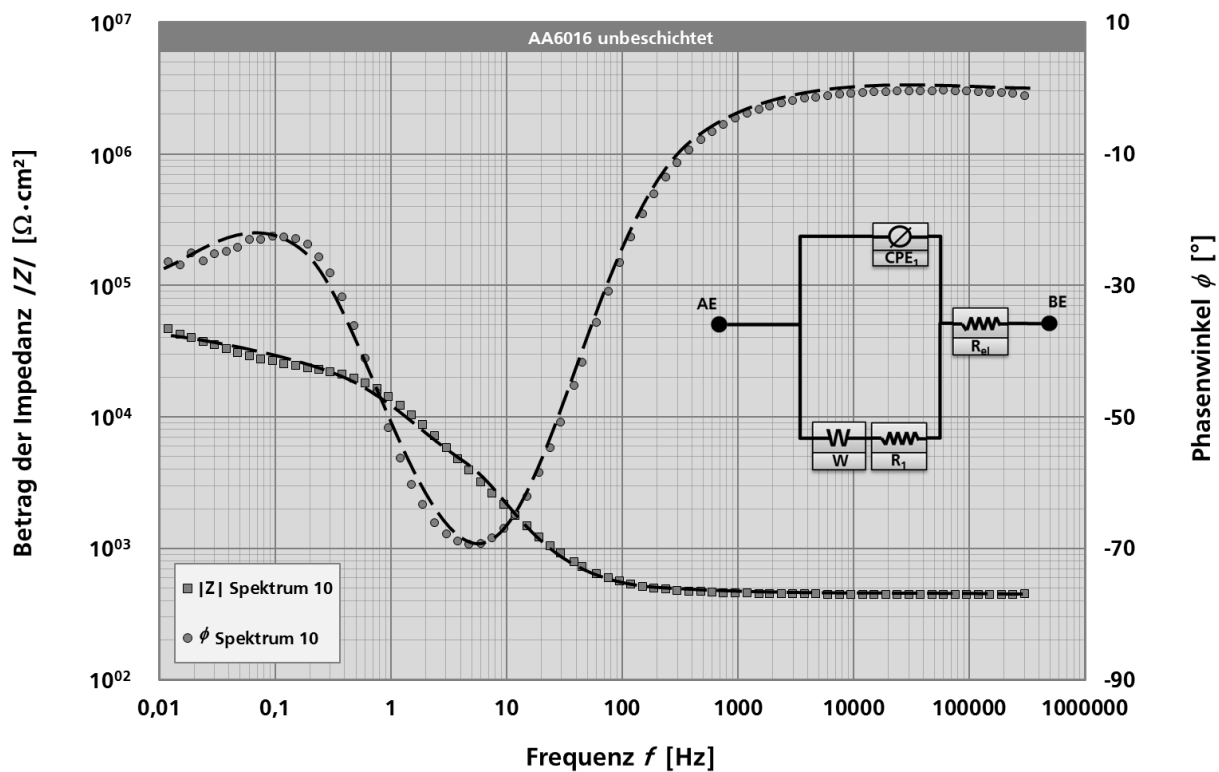


Bild 62 Unbeschichteter Werkstoff AA6016, Darstellung des zehnten Spektrums und der Kurvenanpassung nach dem Modell nach Randles im Bode-Diagramm

Tabelle 15 Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven des zehnten Spektrums einer unbeschichteten AA6016-Probe nach der Kurvenanpassung nach Randles

Modell		Randles
Element	Einheit	
R_{el}	$[\Omega]$	350
R_1	$[\Omega]$	$1,7 \cdot 10^4$
CPE_1	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
n		0,92
W	$[S \cdot s^{1/2}]$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Die Impedanzkurve des Aluminiumwerkstoffs AA6016 weist diese auf instationäres Verhalten hindeutende Unstetigkeit der Messwerte innerhalb eines Spektrums nicht auf, Bild 62. Im Bereich von niedrigeren Frequenzen als $f = 1$ Hz ist jedoch eine weitere Phasenumkehr im Verlauf des Phasenwinkelwinkels der Impedanz ϕ erkennbar. Im gleichen

Frequenzbereich erfährt die Betragskurve der Impedanz $|Z|$ einen leicht bogenförmigen Anstieg. Eine Kurvenanpassung mittels des vereinfachten Modells nach Randles ist hier nicht möglich. Diese Kurvenverläufe deuten auf die Signifikanz von Transportvorgängen für die Kinetik der Gesamtreaktion hin, wie z. B. Diffusion, die mittels eines Warburg-Elements abgebildet werden können, vgl. Kapitel 3.5.1.4.

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht eine gegenüber potenziodynamischen Polarisationsversuchen vergleichsweise geringe Einflussnahme auf das Werkstoff-Elektrolyt-System. Eine Auswertung der Gesamtwiderstände $R_{ges, 0,1Hz}$ der beiden untersuchten, unbeschichteten Werkstoffe AZ31 und AA6016 verdeutlicht anhand der über eine Dekade höheren Werte der Aluminiumlegierung deren bessere Deckschichtbildung. Innerhalb zehn gemessener Spektren konnte eine geringfügige Abnahme der Gesamtwiderstände beobachtet werden. Die höhere Transienz der Metallauflösung der Magnesiumlegierung wird an einem unsteten Werteverlauf bei niedrigen Frequenzen innerhalb eines Spektrums und in späteren Spektren durch ein Absinken der Betragswerte der Impedanz $|Z|$ in Einzelfällen sichtbar. Eine Kurvenanpassung mittels physikochemischer Modellbildung ist mittels vereinfachtem Modell nach Randles möglich, jedoch aufgrund der instationären Werteverläufe teilweise unpräzise. Die Aluminiumlegierung AA6016 kann nur mit dem Modell nach Randles mit Warburg-Element angepasst werden. Dies deutet auf dominant vorliegender Transportvorgänge durch die Deckschicht, wie z. B. Diffusionsprozesse hin.

4.3.2 Untersuchung der galvanischen Elementbildung durch die schmelzmetallurgisch gefügte Mischverbindung aus Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen anhand ortsaufgelöster elektrochemischer Messungen

Aufgrund der unterschiedlich edlen Schweißpartner AZ31 und AA6016 sowie einem dritten Werkstoff in Form des Schweißzusatzdrahts AlSi12 entsteht eine mögliche Beeinflussung der Passivierungseigenschaften und die Gefahr der galvanischen Elementbildung im Bereich der Schweißnaht. Dies kann nicht nur Auswirkungen auf den Blankkorrosionsschutz, sondern auch auf das Beschichtungsverhalten und den späteren Korrosionsschutz der Mischverbindung ausüben. Eine ortsaufgelöste elektrochemische Untersuchung der Schweißnaht und der angrenzenden Wärmeeinflusszone wurden mithilfe der Aufsatzmesszelle ec-Cell an geschweißten Verbindungen AZ31 / AA6016 / AlSi12 durchgeführt, vgl. Kapitel 3.5.1.1.

Eine Messreihe umfasste die linienförmige Untersuchung an neun Positionen der unbeschichteten Oberfläche der geschweißten Verbindung mit jeweils einem Zentimeter Abstand zueinander. Ausgehend von der Schweißnahtmitte (Position 0) wurden ortsaufgelöst Messungen im Bereich der Wärmeeinflusszone (WEZ) der Schweißnaht (Positio-

nen ± 1 , ± 2) und im durch die Schweißung mutmaßlich unbeeinflussten Oberflächenbereich (Positionen ± 3 , ± 4) der beiden Mischverbindungspartner durchgeführt, Bild 63 kleines Bild. Die Untersuchung umfasste die Messung des Freien Korrosionspotenzials E_{Cor} für 60 Minuten und die anschließende Aufzeichnung von zehn elektrochemischen Impedanzspektren mit jeweils einer Stunde Wartezeit, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Insgesamt wurden drei Messreihen an zwei geschweißten Versuchsblechen durchgeführt und eine arithmetische Mittelwertbildung der Messwerte vorgenommen.

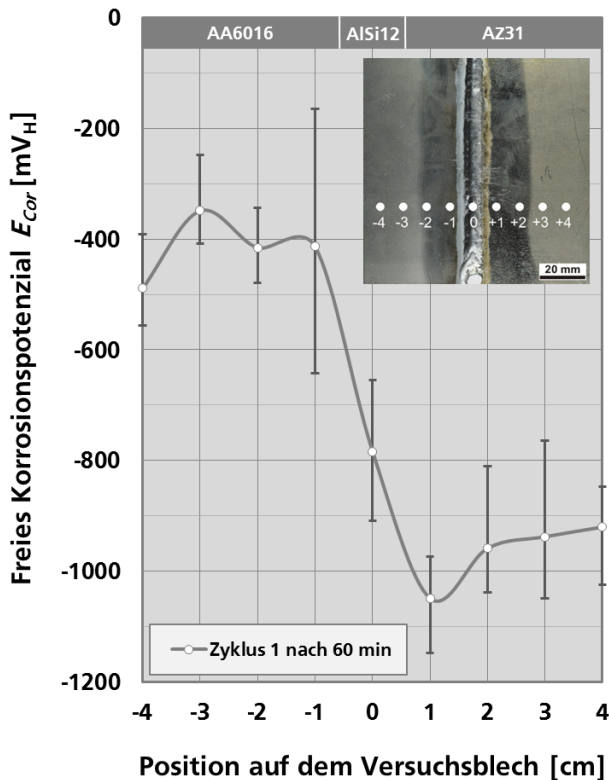


Bild 63 Gemitteltes Freies Korrosionspotenzial E_{Cor} über drei Messreihen, Messung an neun Punkten mit der Aufsatzmesszelle ec-Cell, geschweißte Verbindung, AZ31 / AA6016 / AlSi12, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte

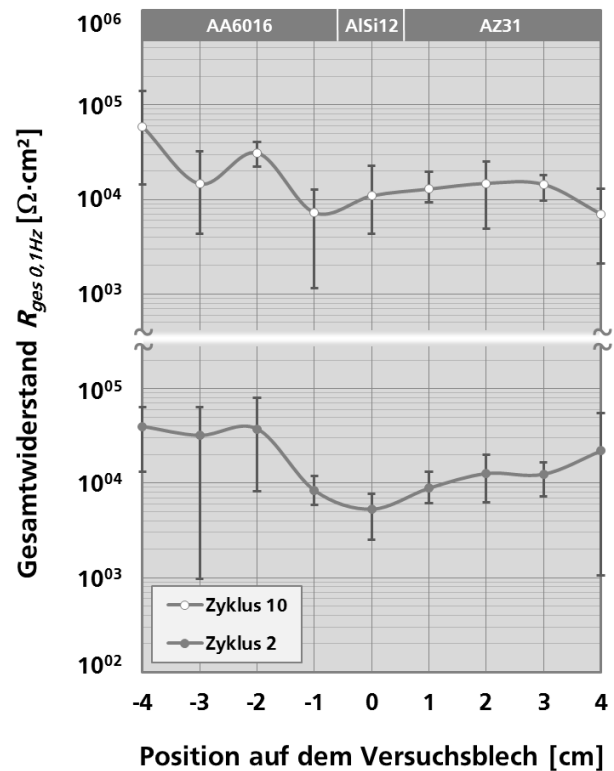


Bild 64 Gemittelter Gesamt Widerstand $R_{ges\ 0,1Hz}$ über drei Messreihen, Messung an neun Punkten mit der Aufsatzmesszelle ec-Cell, geschweißte Verbindung, AZ31 / AA6016 / AlSi12, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte

Die äußeren Positionen ± 4 der gemessenen neun Messpunkte repräsentieren die von der Schweißung unbeeinflussten Oberflächenbereiche der jeweiligen Schweißpartner. Ein Vergleich der Messwerte von $E_{Cor, +4} = -920\ mV_H$ und $E_{Cor, -4} = -489\ mV_H$ mit den Messungen der Freien Korrosionspotenziale im Becherglasversuch mit Probenhalter $E_{Cor, AZ31} = -1167\ mV_H$ und $E_{Cor, AA6016} = -367\ mV_H$ zeigt Abweichungen von $-247\ mV$ für AZ31 und $+122\ mV$ für AA6016 auf, vgl. Bild 104 Anhang A. Unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs der Messung mit der Aufsatzmesszelle ec-Cell bleibt eine Differenz von $-143\ mV$ für AZ31 und $+24\ mV$ für AA6016.

Eine Betrachtung des Werteverlaufs des Freien Korrosionspotenzials E_{Cor} über die neun Positionen der Schweißnaht lässt ein Gefälle des Potenzials von edleren Potenzialen des Aluminiumwerkstoffs AA6016 zu unedleren Potenzialen des Magnesiumwerkstoffs AZ31 erkennen, Bild 63.

In Hinblick auf eine galvanische Elementbildung liegt die Potenzialdifferenz zwischen dem Aluminium- und Magnesiumwerkstoff bei etwa $\Delta E_{Cor, \pm 4} = 430 \text{ mV}$ bzw. bei $\Delta E_{Cor, \pm 1} = 635 \text{ mV}$ direkt im Bereich der Wärmeeinflusszone. Das Korrosionspotenzial an der Schweißnaht (Position 0) ist mit $E_{Cor, 0} = -784 \text{ mV}_H$ gegenüber dem Mittelwert von -705 mV_H der beiden äußersten Positionen ± 4 der verschweißten Werkstoffe AA6016 und AZ31, zu elektronegativeren Potenzialen verschoben. Zum Vergleich sei das Freie Korrosionspotenzial von AlSi12 in Drahtform von $E_{Cor, AlSi12} = -396 \text{ mV}_H$ angeführt, vgl. Bild 104 Anhang A. Das unedelste Potenzial wird an Position 1 in der Wärmeeinflusszone der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht erreicht. In der Aluminium-Magnesium-Mischverbindung liegt somit ein lokaler Anodenbereich in der Anbindungszone des Magnesiumwerkstoffs an die Schweißnaht vor. Die Kathodenfläche, in Form des angrenzenden, elektronenleitend verbundenen Aluminium-Fügepartners ist demgegenüber deutlich größer. Der Gradient des Freien Korrosionspotenzials über die Schweißnaht ist zudem sehr hoch. Dies lässt auf ungünstige Verhältnisse galvanischer Elementbildung schließen. Der Einfluss des Schweißzusatzes AlSi12 könnte hierbei einen weiteren Einfluss ausüben. Dies könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Offensichtlich besitzt die Oberfläche mit den in diesem Bereich saumartig vorliegenden spröden, intermetallischen Phasen einen elektronegativeren Charakter als die angrenzende Oberfläche des Magnesiumwerkstoffs AZ31.

Die jeweils aus dem zweiten und zehnten Impedanzspektrum ermittelten Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ weisen etwas höhere Werte auf der Aluminiumseite der Mischverbindung auf, als auf der Magnesiumseite. An der aluminiumseitigen Position -4 konnte ein Gesamtwiderstand von $R_{ges\ 0,1Hz, -4} = 4,0 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ im zweiten Spektrum ermittelt werden, Bild 64. Im Vergleich zum Gesamtwiderstand für unbeschichtetes AA6016 in der Becherglasanordnung mit Probenhalter im zweiten Spektrum $R_{ges\ 0,1Hz, AA6016} = 6,6 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ werden Werte in derselben Größenordnung, erreicht, vgl. Kapitel 4.3.1.2. Ähnlich verhält sich der Vergleich zwischen den Gesamtwiderständen der magnesiumseitigen Position +4 von $R_{ges\ 0,1Hz, +4} = 7,0 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gegenüber $R_{ges\ 0,1Hz, AZ31} = 2,2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aus den Becherglasversuchen mit Probenhalter.

Der niedrigste Gesamtwiderstand im zweiten Zyklus tritt an der Schweißnaht (Position 0) auf. Im zehnten Zyklus ist diese Senke im Widerstandsverlauf nicht zu beobachten. Eine signifikante negative Beeinflussung des Systems, bei z. B. der Deckschichtbildung durch die

Zugabe des Schweißzusatzwerkstoffs AlSi12, ist aus den bestimmten Gesamtwiderständen nicht ablesbar. Aus korrosionstechnischer Sicht besteht daher prinzipiell eine Eignung dieser Legierung als Zusatzwerkstoff für derartige Mischverbindungen.

Die Änderungen der Gesamtwiderstände vom zweiten zum zehnten Spektrum sind zumeist gering und liegen meist innerhalb des Streubandes der jeweiligen Messungen an der betreffenden Position. Eine signifikante Beeinflussung des Werkstoff-Elektrolyt-Systems aufgrund des kleinen Elektrolytvolumens durch z. B. eine übermäßige Änderung des pH-Werts infolge der Korrosionsprozesse über längere Versuchsdauern hinweg kann nicht beobachtet werden, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Die vergleichsweise hohen Streuungen der Werte innerhalb der Messreihe lassen eine derartige Bewertung nicht zu.

Ein Absinken der Werte im Bereich der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht an Position +1 ist nicht sichtbar.

Zur Untersuchung der galvanischen Elementbildung und Beeinflussung des Deckschichtaufbaus wurden ortsaufgelöste Messung des Freien Korrosionspotenzials an jeweils neun Positionen der geschweißten Verbindung AZ31/AA6016/AlSi12 in einer Messreihe durchgeführt und über drei Messreihen gemittelt. Aus dem Verlauf des Korrosionspotenzials E_{Cor} lässt sich ein deutliches Gefälle von edleren Potenzialen (AA6016) zu unedleren Potenzialen (AZ31) im umliegenden Bereich der Schweißnaht erkennen. Das Potenzial an der Schweißnahtposition ist, gegenüber dem Mittelwert zwischen den äußersten Positionen ± 4 , zu etwas unedleren Potenzialen verschoben. Das elektronegativste Potenzial wurde an der magnesiumseitigen Anbindung der Schweißnaht gemessen. Der Einfluss des Schweißzusatzwerkstoffs auf dieses Gefälle ist aus dieser Untersuchung nicht zu ermitteln und könnte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Das Anoden-Kathoden-Verhältnis im Bereich der Schweißnaht ist hinsichtlich galvanischer Elementbildung tendenziell ungünstig. Am Verlauf des Gesamtwiderstands lässt sich keine signifikante Schwächung der Deckschichtbildung durch wesentlich abweichende Gesamtwiderstände im Bereich der Schweißnaht feststellen. Die Eignung des Schweißzusatzwerkstoffs AlSi12 in der Mischverbindung AA6016/AZ31 ist aus korrosionstechnischer Sicht gegeben. Ein geringfügiges Gefälle in der Höhe des Gesamtwiderstands ist von der Seite der Aluminiumlegierung zur Magnesiumlegierung sichtbar.

Im Zusammenhang mit nachfolgenden Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozessen ist die Schweißnaht als Störstelle hinsichtlich galvanischer Elementbildung und Fehlstellenbildung aus der veränderten Oberflächenausprägung kritisch zu betrachten.

4.3.3 Korrosionseigenschaften und Degradationsverhalten der beschichteten Werkstoffe

4.3.3.1 Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens der beschichteten Werkstoffe

In elektrochemischen Versuchen mit Impedanzspektroskopie kann durch wiederholte Messung mehrerer Spektren eine Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens instationärer, beschichteter Systeme in relativ kurzer Zeit, auch in Verbindung mit standardisierten, zeitaufwändigeren Korrosionsprüfungen, durchgeführt werden, vgl. Kapitel 4.1. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Oberflächen der zwei Werkstoffe der Mischverbindung AA6016 und AZ31 jeweils separat mittels zwei Vorbehandlungslösungen und einer kataphoretischen Tauchlackierung in zwei Versuchsreihen konditioniert und vergleichend einer Untersuchung mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) in der Becherglasanordnung mit Probenhalter unterzogen, vgl. Kapitel 3.

Die Oberflächenbereiche der beschichteten Legierung AZ31, an denen die in der ersten Versuchsreihe beobachtete Kraterbildung infolge einer Wasserstoffausgasung an den beschichteten Magnesium-Versuchsblechen auftrat, weisen deutlich niedrigere Gesamtwiderstände auf als Bereiche ohne Kraterbildung mit zudem deutlich erhöhter Streuung bis minimal etwa $R_{ges, 0,1Hz} = 2 \cdot 10^5 \Omega \cdot cm^2$, Bild 65, vgl. Kapitel 3.4.1.

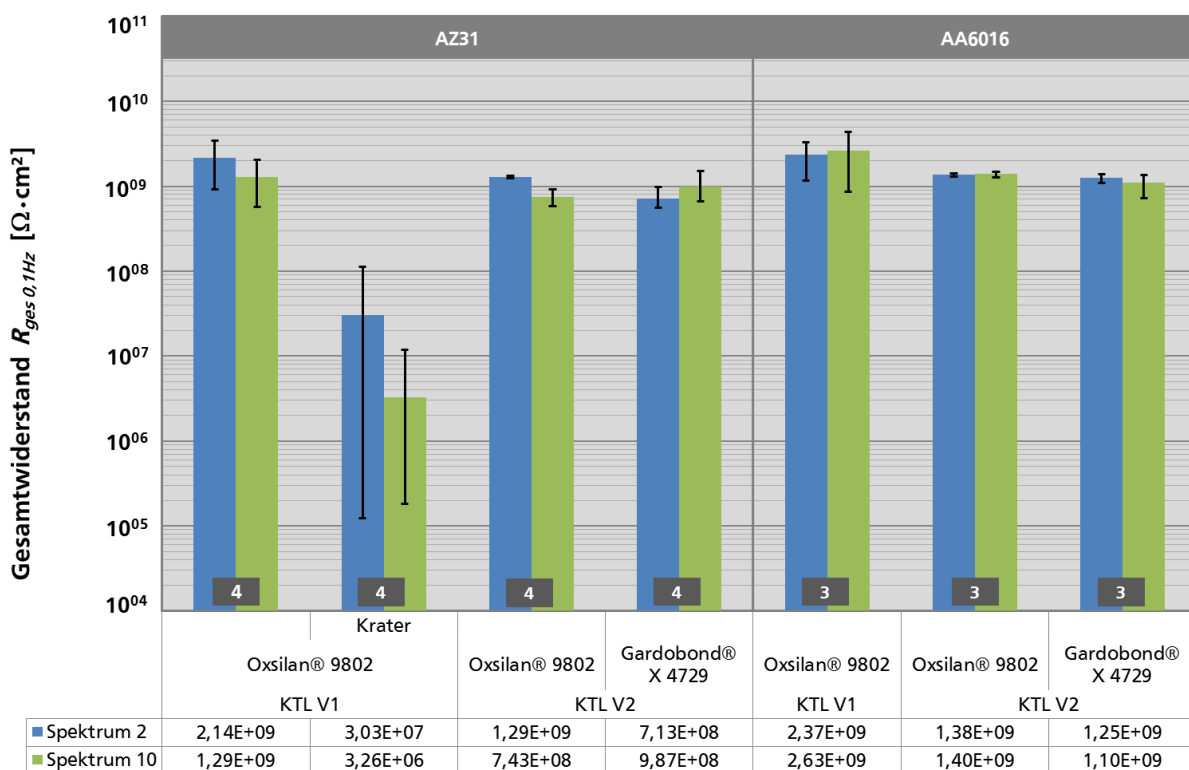


Bild 65 Beschichtete Werkstoffe der Versuchsreihen 1 und 2, Gesamtwiderstände $R_{ges, 0,1Hz}$ der Spektren zwei und zehn, Versuche mit Probenhalter im Becherglas, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß

Die beschichteten AZ31-Versuchsbleche der zweiten Versuchsreihe weisen bei gleicher Vorbehandlung mit Oxsilan[®] 9802 ähnlich hohe Gesamtwiderstände wie die der ersten Versuchsreihe ohne Kraterbildung im Bereich von etwa $R_{ges, 0,1Hz} = 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf. Geringfügig niedrigere Gesamtwiderstände konnten mit Gardobond[®] X 4729-vorbehandelten Versuchsblechen der KTL-beschichteten Legierung AZ31 erzielt werden. Auffällig ist, dass im zehnten Spektrum durchschnittlich eine geringfügige Zunahme des Gesamtwiderstands dieser Variante beobachtet werden kann, wohingegen bei allen anderen Varianten des beschichteten Werkstoffs AZ31 eine merkliche Abnahme zu verzeichnen ist.

Die KTL-beschichteten Oberflächen der Versuchsbleche des Aluminiumwerkstoffs AA6016 weisen vergleichbare Gesamtwiderstände im Bereich von $R_{ges, 0,1Hz} = 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf, wie die des Magnesiumwerkstoffs AZ31 ohne Kraterbildung. Bei den Versuchsblechen der ersten Versuchsreihe ist, ähnlich wie bei Gardobond[®]-vorbehandelten, KTL-beschichteten AZ31-Blechen, eine geringfügige Zunahme des Gesamtwiderstands in Spektrum 10 zu beobachten. Die Versuchsbleche der Versuchsreihe 2 weisen, analog der beschichteten AZ31-Bleche, etwas geringere Gesamtwiderstände auf als die in Versuchsreihe 1 bestimmten. Generell kann in der zweiten Versuchsreihe eine geringere Streuung beobachtet werden als in der ersten Versuchsreihe. Vergleichend mit der Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM durchgeführte Versuchsergebnisse sind im Anhang A aufgeführt, vgl. Bild 105.

Die Anwesenheit von Schichtfehlern drückt sich nicht ausschließlich in der Änderung des Gesamtwiderstands aus, sondern kann auch an den Elementgrößen bei einer Kurvenanpassung mit physikochemischen Modellen abgelesen werden. Optisch kraterfreie Oberflächenbereiche eines KTL-beschichteten AZ31-Versuchsblechs weisen in der Darstellung im Bode-Diagramm einen charakteristischen Verlauf von Betrag und Phasenwinkel der Impedanz auf, Bild 66. Der Betrag der Impedanz $|Z|$ steigt aufgrund einer hohen Schichtkapazität (CPE_1) nahezu linear von hohen zu niedrigen Frequenzen an. Der Einfluss des Elektrolytwiderstands (R_{el}) wird bei dieser Messung nur an der Änderung des Phasenwinkels ϕ zu hohen Frequenzen deutlich, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Der Phasenwinkel nimmt zu keiner Zeit den für Kapazitäten typischen Wert von $\phi = -90^\circ$ an und kann in einer physikochemischen Betrachtung nur mit einem Constant Phase Element sinnvoll abgebildet werden. In Anwesenheit von, in diesem Fall, makroskopischen Schichtfehlern wird ein deutlicher Einfluss auf den Kurvenverlauf der Impedanz sichtbar, Bild 67. Durch einen zweiten Richtungswechsel des Phasenwinkels in mittleren Frequenzbereichen wird die Anwesenheit eines weiteren kapazitiven Elements offensichtlich. Die Kurvenanpassung kann nicht mehr mit einem vereinfachten Modell nach Randles erfolgen, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Daher wird ein weiteres RC-Glied eingeführt (Modell Randles erweitert). Die neu hinzugekommenen Elemente R_2 und CPE_2 bilden die elektrochemischen Reaktionen mit dem Substrat an den durch die Fehlstellen geöffneten Pfaden ab.

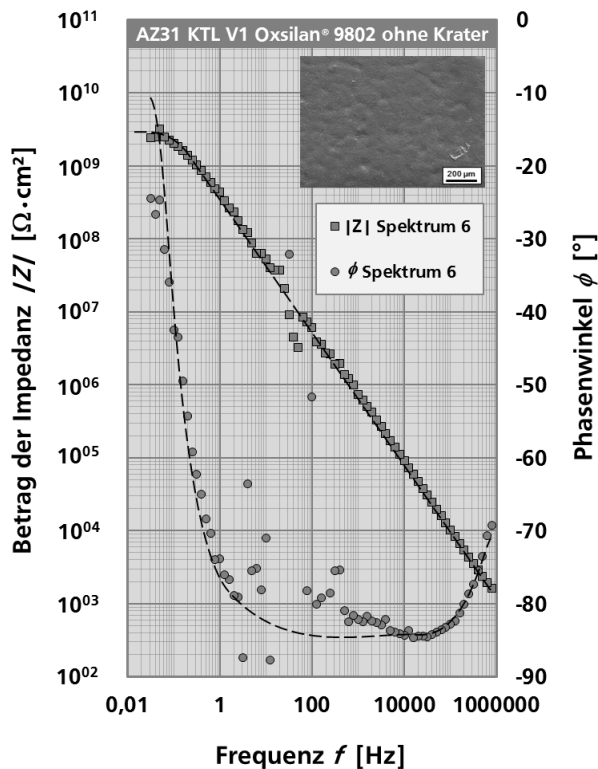


Bild 66 KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan®-Vorbehandlung und optisch kraterfreier Oberfläche, Darstellung des sechsten Spektrums und der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles, Bode-Diagramm

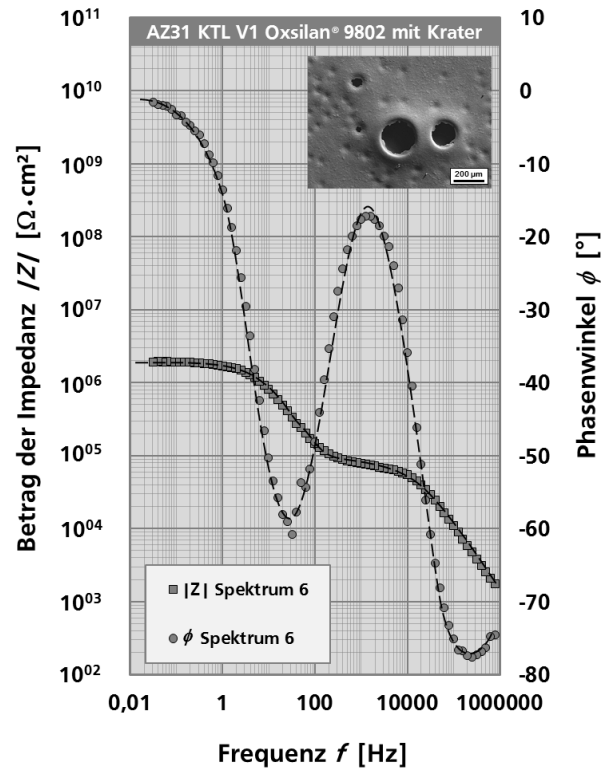


Bild 67 KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan®-Vorbehandlung und kraterbehafteter Oberfläche, Darstellung des sechsten Spektrums und der Kurvenanpassung nach dem erweiterten Modell nach Randles, Bode-Diagramm

In einem Vergleich der Zahlenwerte der einzelnen Elemente in der physikochemischen Auswertung kann die Auswirkungen derartiger Fehlstellen auf die Schutzwirkung der kataphoretischen Beschichtung verdeutlicht werden, Tabelle 16.

Tabelle 16 Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AZ31-Legierung der ersten Versuchsreihe mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles vereinfacht und Randles erweitert

Modell		Randles vereinfacht	Randles erweitert
Element	Einheit	ohne Krater	mit Krater
R_{el}	$[\Omega]$	320	220
R_1	$[\Omega]$	$2,0 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^4$
CPE_1	Y_0	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$
n		0,94	0,94
R_2	$[\Omega]$	-	$1,4 \cdot 10^6$
CPE_2	Y_0	-	$3,9 \cdot 10^{-8}$
n		-	0,87

Der Elektrolytwiderstand ändert sich bei gleichen Versuchsbedingungen nur unwesentlich. Er ist bei gleichem Elektrolyt vor allem eine Funktion des Abstands der Bezugselektrode zur im Versuch befindlichen Probenoberfläche. Der Wert des Constant Phase Elements CPE_1 , der die Schichtkapazität abbildet, ändert sich ebenfalls nicht deutlich. Die Schichteigenschaften selbst bleiben unabhängig von der Anwesenheit der Krater im Grunde identisch. Wesentlich ist die Änderung des Widerstands R_1 , der den Porenwiderstand der imperfekten Beschichtung abbildet. Dieser ist bei der Abwesenheit makroskopisch sichtbarer Fehlstellen mit $R_1 = 2,0 \cdot 10^9 \Omega$ sehr hoch. Sind Beschichtungsfehler, wie die deutlich sichtbaren Krater in der Beschichtung, vorhanden, sinkt der Widerstand um etwa fünf Dekaden signifikant ab.

Die elektrochemischen Impedanzspektren der KTL-beschichteten Magnesiumlegierung AZ31 der Versuchsreihe 2 unterscheiden sich wesentlich von denen der Versuchsreihe 1, vgl. Bild 66 und Bild 67. Auch ohne die Anwesenheit von offensichtlichen Fehlstellen, wie die in Versuchsreihe 1 beobachteten Krater, wird eine dritte Richtungsumkehr im Verlauf des Phasenwinkels deutlich. Diese deutet auf die Anwesenheit eines durch ein drittes RC-Glied abbildbares Phänomen hin, Bild 68.

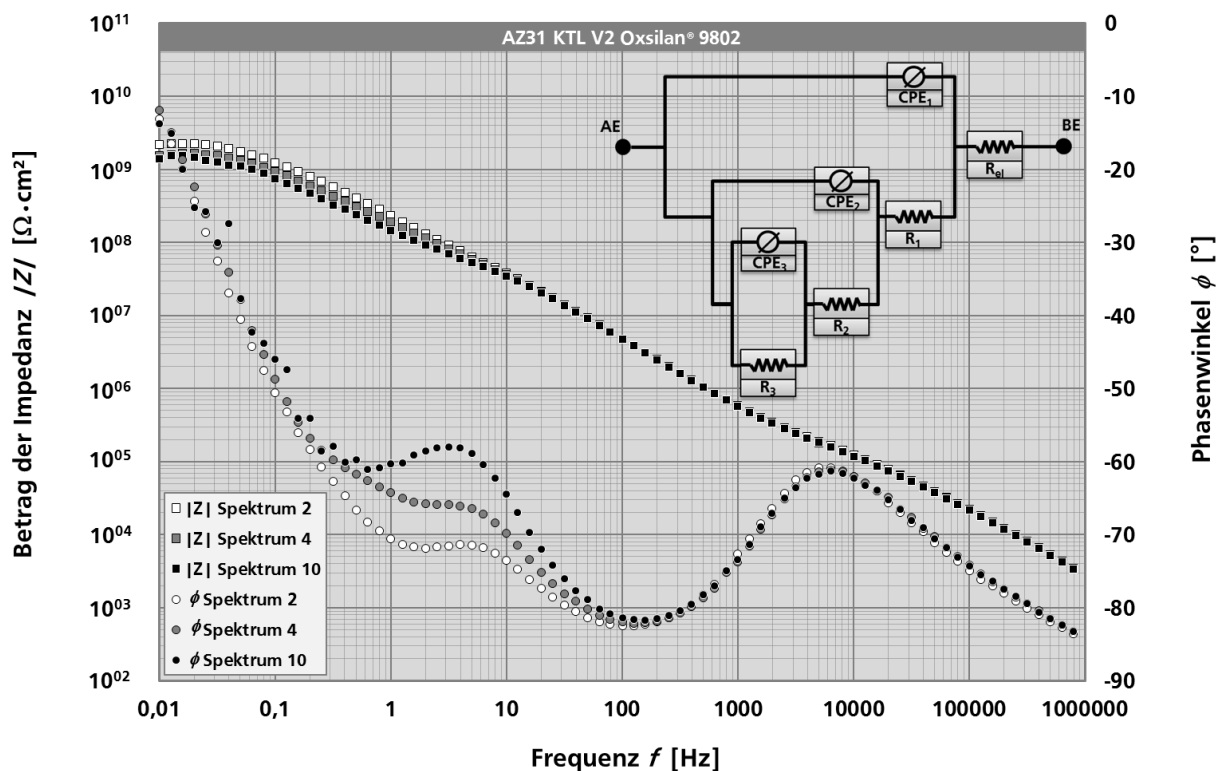


Bild 68 KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Darstellung der Spektren zwei, vier und zehn im Bode-Diagramm, zweifach erweitertes Modell nach Randles mit drei RC-Gliedern

Die deutlichste Änderung des Impedanzverlaufs über die Spektren hinweg ist ein Absinken der Betragskurve der Impedanz $|Z|$ im Frequenzbereich $f = 10 \text{ Hz} - 0,01 \text{ Hz}$ sowie die

Änderung des Phasenwinkelverlaufs ϕ im Frequenzbereich $f = 100 \text{ Hz} - 0,1 \text{ Hz}$. Die Zahlenwerte aus der Kurvenanpassung der drei Impedanzkurven weisen die größten Änderungen mit absinkenden Werten im Bereich des dritten RC-Glieds (CPE_3 , R_3) sowie geringfügigeren Verringerungen der Elemente des zweiten RC-Glieds (CPE_2 , R_2) auf, Tabelle 17.

Tabelle 17 Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AZ31-Legierung der zweiten Versuchsreihe mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles erweitert mit 3 RC-Gliedern

Modell		Randles Erweitert mit 3 RC-Gliedern		
Element	Einheit	Spektrum 2	Spektrum 4	Spektrum 10
R_{el}	$[\Omega]$	1	1	1
R_1	$[\Omega]$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
CPE_1	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
n		0,92	0,92	0,91
R_2	$[\Omega]$	$8,1 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$
CPE_2	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
n		0,96	0,97	0,96
R_3	$[\Omega]$	$1,9 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$
CPE_3	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
n		0,77	0,77	0,79

In der Literatur wurde ein ähnliches Verhalten an epoxidharzhaltig beschichteten Stahlblechen beschrieben [96]. Das dritte RC-Glied wurde hier den Einflüssen von Makrodefekten oder Pigmenten in der Beschichtung zugewiesen. An verzinkten, phosphatierten Stahlblechen wurde dem dritten RC-Glied eine diffusionsähnliche Eigenschaftsbeschreibung zugesprochen. Die genaue physikalische Zuordnung des dritten RC-Glieds (CPE_3 , R_3) ist in diesem Zusammenhang nicht geklärt. Aufgrund der Werte des Exponenten $n > 0,7$ ist dennoch eine kapazitiv geprägte Entsprechung für das Constant Phase Elements denkbar, wie sie bei Phasenübergängen wie z. B. Beschichtungen oder Deckschichten zum Substratwerkstoff zu finden ist, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Es ist denkbar, dass die Zwischentrocknung der Haftvermittlerschicht eine stärkere Diffusionsbarriere entstehen ließ, die nun eine weitere Phasengrenze darstellt und in den Messungen durch eine geringere Maskierung durch gegenüber Versuchsreihe 1 geringere Schichtdicken sichtbar wird.

Die beschichteten Versuchsbleche der Aluminiumlegierung AA6016 beider Versuchsreihen weisen, ebenso wie die der Magnesiumlegierung AZ31, eine voneinander abweichende

Charakteristik im Impedanzverlauf auf. Die Impedanzkurve der KTL-beschichteten Legierung AA6016 der Versuchsreihe 1 kann mit einem vereinfachten Modell nach Randles angepasst werden, Bild 69.

Das ebenfalls Oxasilan[®]-vorbehandelte und in der Versuchsreihe 2 mit Zwischentrocknung beschichtete Versuchsblech kann mit zufriedenstellendem Ergebnis nur mit dem erweiterten Modell nach Randles angepasst werden, Bild 70. Dies lässt sich recht anschaulich bereits am Verlauf der Messwerte verdeutlichen. Im Betrag der Impedanz $|Z|$ ist dies an der flacher einknickenden Kurve im Frequenzbereich $f = 1 - 0,01$ Hz und der ohne ausgeprägtes Plateau im Frequenzbereich $f = 10000 - 1$ Hz verlaufenden Kurve des Phasenwinkels ϕ erkennbar, vgl. Bild 69 und Bild 70.

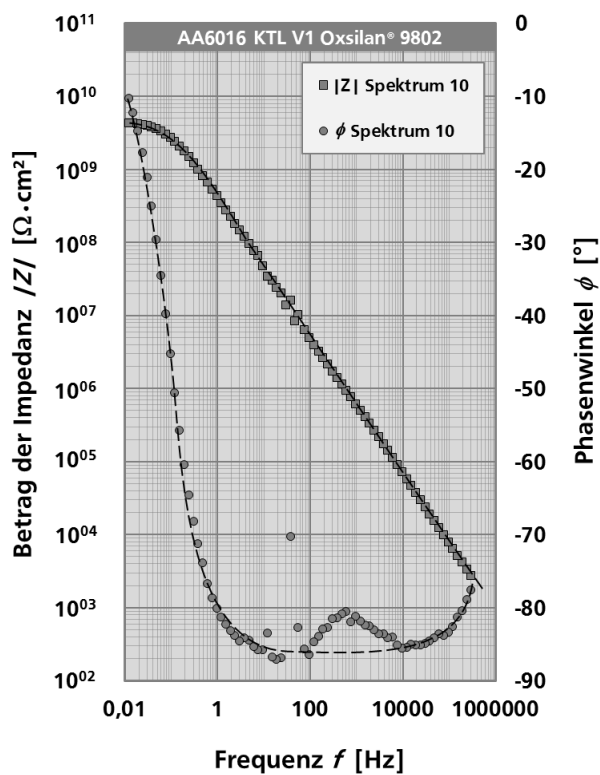


Bild 69 KTL-beschichteter Werkstoff AA6016 der Versuchsreihe 1 mit Oxasilan[®]-Vorbehandlung, Darstellung des zehnten Spektrums im Bode-Diagramm, vereinfachtes Modell nach Randles

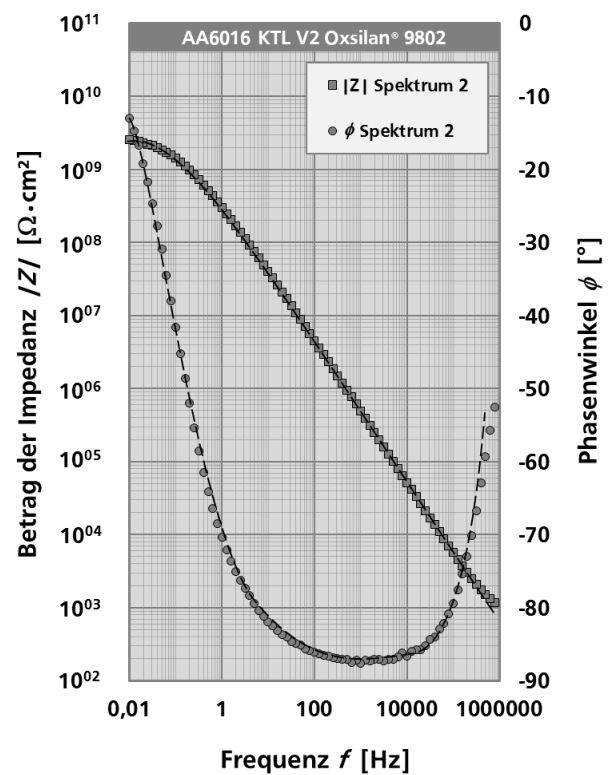


Bild 70 KTL-beschichteter Werkstoff AA6016 der Versuchsreihe 2 mit Oxasilan[®]-Vorbehandlung, Darstellung des zweiten Spektrums im Bode-Diagramm, erweitertes Modell nach Randles

Sowohl der Gesamtwiderstand der in Versuchsreihe 1 KTL-beschichteten AA6016-Legierung, als auch der Porenwiderstand (R_1) aus den Elementwerten der Kurvenanpassung weisen etwas höhere Werte auf, als die der in Versuchsreihe 2 beschichteten Variante mit Oxasilan[®]-Vorbehandlung, Tabelle 18. Auffällig an dem in der Kurvenanpassung nach dem erweiterten Modell nach Randles neu hinzugekommenen RC-Glied ist die Höhe des Exponenten n des Constant Phase Elements (CPE_2). Ein dem kapazitiven Verhalten

ähnliches Constant Phase Element sollte keine Zahlenwerte des Exponenten kleiner als $n = 0,7$ aufweisen, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Ein Wert von $n = 0,5$ würde prinzipiell auf die Anwesenheit von Transportvorgängen hindeuten, die mit einem Warburg-Element abgebildet werden können. Dieses ist, nach gängiger in der Literatur vorkommender Modellbildung, immer in Reihe zu einem Widerstand und parallel zu einem kapazitiven Element angeordnet. Mit einem derartigen Modell nach Randles ist eine zufriedenstellende Kurvenanpassung aber nicht möglich. Offensichtlich sind hier Vorgänge an der Reaktion beteiligt, die sich zwar mittels eines Constant Phase Elements abbilden lassen, in einer direkten Auswertung aber keiner genauen physikalischen Reaktion zugeordnet werden können.

Tabelle 18 Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AA6016-Legierung der ersten und zweiten Versuchsreihe mit Oxilan®-Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles vereinfacht und erweitert

Modell		Randles vereinfacht		Randles erweitert
Element	Einheit	KTL V1 Oxilan® 9802		KTL V2 Oxilan® 9802
R_{el}	$[\Omega]$	305		530
R_1	$[\Omega]$	$3,4 \cdot 10^9$		$1,7 \cdot 10^8$
CPE_1	Y_0 $[S \cdot s^n]$	$5,4 \cdot 10^{-10}$		$5,7 \cdot 10^{-10}$
n		0,95		0,97
R_2	$[\Omega]$	-		$2,1 \cdot 10^9$
CPE_2	Y_0 $[S \cdot s^n]$	-		$5,2 \cdot 10^{-10}$
n		-		0,57

Eine Charakterisierung des Kurzzeitverhaltens der beschichteten Werkstoffe AZ31 und AA6016 wurde mittels wiederholender Messungen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Ohne makroskopische Fehlstellen in der Beschichtung wurden bei allen Varianten ähnliche Gesamtwiderstände im Bereich von $R_{ges\ 0,1Hz} = 1,0 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}^2$ im zweiten Spektrum nach etwa 2,7 Stunden Versuchszeit gemessen. Aufgrund von Fehlstellen, wie der beobachteten Kraterbildung an der Magnesiumlegierung AZ31 der ersten Versuchsreihe, sinkt der Gesamtwiderstand um etwa zwei Dekaden im zweiten Spektrum signifikant ab. Die Streuung nimmt gegenüber den anderen Varianten deutlich zu. Minimale Gesamtwiderstände von etwa $1,0 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}^2$ wurden bei dieser Variante ermittelt. Im nach 13,1 Stunden gemessenen, zehnten Spektrum kann in der Regel eine geringfügige Abnahme der Gesamtwiderstände beobachtet werden.

Die physikochemische Auswertung der Versuche erfolgte mittels Varianten des Modells nach Randles. Die beschichteten Werkstoffe AZ31 und AA6016 der Versuchsreihe 1 können mit einem vereinfachten Modell nach Randles mit einem RC-Glied abgebildet werden, sofern keine Fehlstellen der Beschichtung auftreten. Die kraterartigen Fehlstellen in der Schicht der Magnesiumlegierung AZ31 aus der ersten Versuchsreihe erzeugen im Impedanzverlauf eine zweite Richtungsumkehr des Phasenwinkels durch elektrochemische Reaktionen mit dem Substrat, was bei der Kurvenanpassung ein zweites RC-Glied bedingt. Die Versuchsbleche der zweiten Versuchsreihe können physikochemisch nur mit zwei oder drei RC-Gliedern des erweiterten Randles-Modells abgebildet werden. Dabei bleibt, trotz guter Kurvenanpassung mit Constant Phase Elementen, eine genaue physikalische Erklärung dieses Verhaltens aufgrund teilweise für kapazitives Verhalten ungewöhnlich niedriger Werte des Exponenten n im jeweils letzten RC-Glied unklar.

Mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie können Fehlstellen in der Beschichtung identifiziert und mittels wiederholender Messung die Degradation der Beschichtung quantifiziert werden. Vorteile der Methode sind die kurze Versuchsdauer und die Möglichkeit mittels der erhaltenen Zahlenwerte z. B. eine Prozesskontrolle hinsichtlich Qualitätssicherung (Trends, Streubreiten,...) durchführen zu können. Anhand einer physikochemischen Modellbildung kann im Sinne einer Optimierung der Schicht eine Analyse der Transportvorgänge an Phasengrenzen der Beschichtung infolge z. B. Poren und Schichtfehler erfolgen.

4.3.3.2 Degradation infolge Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415

Begleitend zur Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 wurden jeweils am Ende des letzten Klimawechselzyklus eines jeden der vier VDA-Zyklen elektrochemische Impedanzspektren aufgezeichnet, vgl. Kapitel 3.5.2.1. Die Messung des ersten Spektrums erfolgte bei der initialen Messung vor Prüfungsstart mit einer 60 minütigen Wartezeit, bei der Zwischenbegutachtung direkt nach der Immersion in dem 0,05%-igen Elektrolyten. Die Messung erfolgte mittels der Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM an dedizierten, KTL-beschichteten Versuchsblechen der Versuchsreihe 2⁴⁹, vgl. Kapitel 3.5.1.4.

Eine erste Betrachtung im Auswertungsprozess gilt der Veränderung des Gesamtwiderstands $R_{ges\ 0,1Hz}$ infolge der vierwöchigen Klimaprüfung. Die initialen Gesamtwiderstände vor dem ersten Klimazyklus der an diesen dedizierten Versuchsblechen durchgeführten Einzelmessungen konnten in wiederholenden Versuchen an gleich beschichteten Blechen bestätigt werden, vgl. Anhang A Bild 105. Eine Ausnahme betrifft die Variante

⁴⁹ Die Messung erfolgte stets an Oberflächenbereichen der Versuchsbleche ohne Korrosionserscheinungen infolge lokalen Schichtversagens

AZ31 KTL V2 Gardobond® X 4729, deren Initialwert aufgrund eines Messfehlers nicht ausgewertet werden konnte. Der aus der Charakterisierung des Kurzzeitdegradationsverhaltens bekannte Gesamtwiderstand beträgt $R_{ges\ 0,1Hz} = 5,5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, vgl. Bild 62. Nach der Versuchsdauer von vier Wochen ist bei allen Varianten eine deutliche Verringerung des Gesamtwiderstands erkennbar, Tabelle 19.

Tabelle 19 Übersicht über die für die elektrochemischen Messungen verwendeten Versuchsbleche und die charakteristischen Größen aus der physikochemischen Auswertung, beschichtete Versuchsbleche der Versuchsreihe 2, Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415

Werkstoff			AZ31				AA6016			
Beschichtung			KTL Versuchsreihe 2							
Vorbehandlung			Oxsilan [®] 9802		Gardobond [®] X 4729		Oxsilan [®] 9802		Gardobond [®] X 4729	
Prüfungswoche			0	4	1 ⁵⁰	4	0	4	0	4
Gesamtwiderstand R_{ges} $0,1\text{Hz}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]			1,5·10 ⁹	8,2·10 ⁷	4,7·10 ⁸	1,6·10 ⁸	4,0·10 ⁹	3,8·10 ⁹	3,8·10 ⁹	5,4·10 ⁸
Modell / Elementgrößen			Erweitertes Modell nach Randles (2 RC-Glieder)							
R_{el} [Ω]			150	150	160	140	190	180	140	120
R_1 [Ω]			5,5·10 ⁷	1,0·10 ⁵	2,6·10 ⁶	5,1·10 ⁵	1,7·10 ⁹	1,3·10 ⁶	1,5·10 ⁸	3,1·10 ⁵
CPE_1	Y_o	[S·s ⁿ]	5,4·10 ⁻⁹	6,4·10 ⁻⁹	5,6·10 ⁻⁹	5,2·10 ⁻⁹	5,5·10 ⁻⁹	5,2·10 ⁻⁹	5,5·10 ⁻⁹	6,3·10 ⁻⁹
n			0,97	0,95	0,96	0,97	0,98	0,98	0,98	0,96
R_2 [Ω]			1,8·10 ⁸	1,1·10 ⁷	3,5·10 ⁷	1,5·10 ⁷	1,9·10 ¹⁰	6,0·10 ⁹	2,6·10 ¹⁰	6,8·10 ⁷
CPE_2	Y_o	[S·s ⁿ]	1,1·10 ⁻⁸	1,4·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁸	4,9·10 ⁻⁸	8,1·10 ⁻¹⁰	8,8·10 ⁻¹⁰	6,6·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻⁸
n			0,76	0,66	0,70	0,58	0,66	0,70	0,55	0,86

Die KTL-beschichtete Variante der Magnesiumlegierung AZ31 mit Oxsilan®-Vorbehandlung erfährt den höchsten Abfall des Gesamtwiderstands um den Faktor 18, Bild 71. Die AZ31-Variante mit Gardobond®-Vorbehandlung erzielt vor Prüfungsstart einen deutlich niedrigeren Gesamtwiderstand als die Oxsilan®-Variante, erfährt aber auch nur eine Verringerung um den Faktor 3 und besitzt nach Prüfungsende noch einen etwas höheren Gesamtwiderstand als die Oxsilan®-Variante, Bild 72.

Die beiden Vorbehandlungsvarianten der KTL-beschichteten Aluminiumlegierung AA6016 weisen initial etwa den gleichen Gesamtwiderstand auf, der zudem etwas höher liegt, als der der Variante AZ31 KTL V2 Oxsilan® 9802, Bild 73 und Bild 74. Die Gardobond®-vorbehandelte Variante der Legierung AA6016 erfährt infolge der Korrosionsprüfung eine deutlich höhere Verringerung des Gesamtwiderstands um den Faktor 7, wohingegen die

⁵⁰ Aufgrund eines Messfehlers konnte die erste Messung vor Versuchsstart nicht ausgewertet werden. Anstatt dessen wird die erste Messung nach einer Woche herangezogen. Eine Vergleichsmessung einer Stichprobe ergab einen initialen Gesamtwiderstand von $R_{ges\ 0,1Hz} = 5,5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Oxsilan[®]-vorbehandelte Variante vor und nach der Korrosionsprüfung einen nahezu unveränderten Gesamtwiderstand aufweist. An den Versuchsblechoberflächen der KTL-beschichteten AA6016-Varianten war makroskopisch keine Veränderung infolge der vierwöchigen Korrosionsprüfung sichtbar. An den AZ31-Varianten konnte ein lokales Schichtversagen mit fortschreitender Lochkorrosion nach dem zweiten Zyklus nach VDA 621-415 festgestellt werden, vgl. Kapitel 4.4.1.

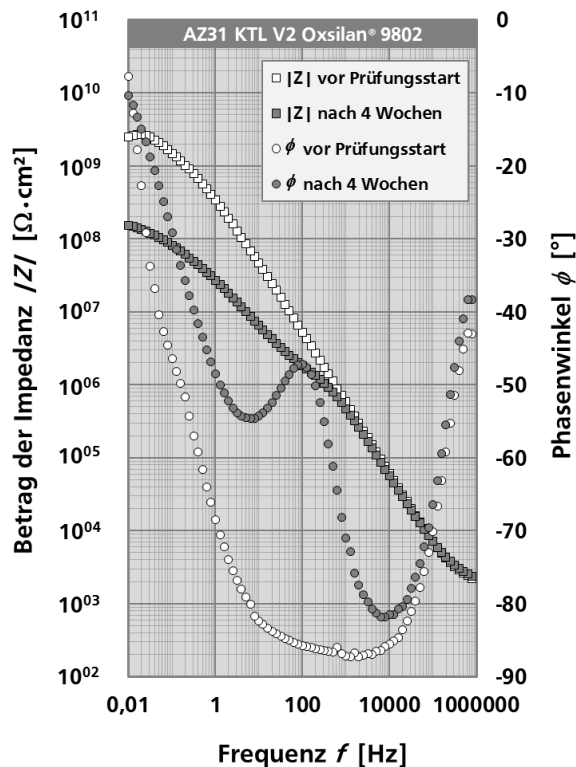


Bild 71 Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AZ31 KTL V2 Oxsilan[®] 9802

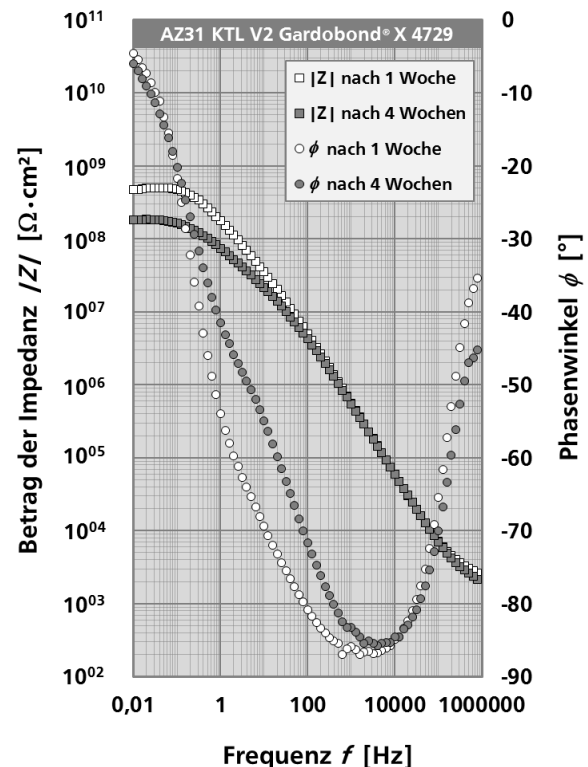


Bild 72 Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe nach einer Woche und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AZ31 KTL V2 Gardobond[®] X 4729

Die physikochemische Auswertung erfolgte für alle Varianten nach dem erweiterten Modell nach Randles mit zwei RC-Gliedern, vgl. Kapitel 3.5.1.4. Für nahezu alle Varianten konnten für das zweite Constant Phase Element CPE_2 Exponenten von $n \leq 0,7$ ermittelt werden. Gemäß den in Kapitel 3.5.1.4 gegebenen Randbedingungen wird dem rein kapazitiven Verhalten offensichtlich noch eine Transportvorgänge umschreibende Komponente überlagert. Eine Kurvenanpassung ist mit diesem Modell zwar möglich, eine physikalische Zuordnung dieses Verhaltens aber nicht vollkommen geklärt. Dieser Umstand wurde bereits in den Untersuchungen des Kurzzeitdegradationsverhaltens diskutiert, vgl. Kapitel 4.3.3.1. Anhand des Y_0 -Werts des Constant Phase Elements CPE_1 kann infolge der vierwöchigen Korrosionsbeanspruchung eine geringfügige Zunahme bei den Varianten AZ31 KTL V2 Oxsilan[®] 9802 und AA6016 KTL V2 Gardobond[®] X 4729 beobachtet werden, während Y_0 bei den anderen Varianten nahezu gleich bleibt. Ansteigende Werte des ersten

kapazitiven, oder in diesem Fall Constant Phase Elements, deuten in der Regel auf eine Wasseraufnahme hin. Das in der Schicht eingelagerte Wasser erhöht mit seiner, gegenüber der ursprünglichen Beschichtung höheren Dielektrizitätskonstante die Schichtkapazität [82]. Es ist in diesem Fall aber kritisch zu hinterfragen, ob eine derartig geringe Änderung einer Wasserzunahme zugesprochen werden kann.

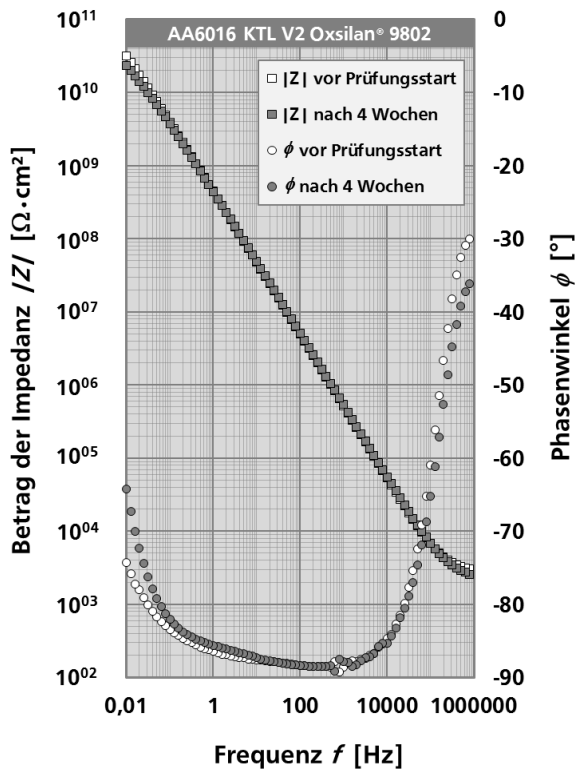


Bild 73 Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AA6016 KTL V2 Oxsilan® 9802

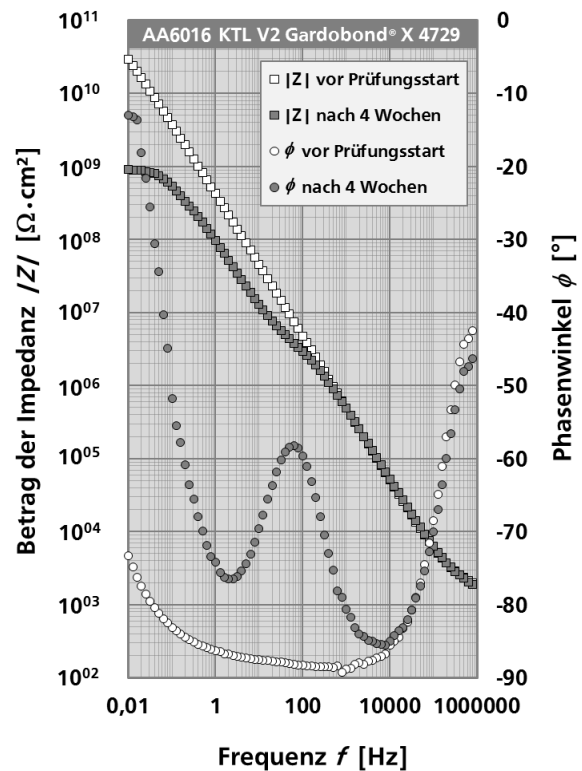


Bild 74 Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AA6016 KTL V2 Gardobond® X 4729

Die Änderung des Porenwiderstands R_1 ist in diesem Fall von deutlich größerem Interesse, da er die Durchlässigkeit der Beschichtung abbildet. Bei allen Varianten ist ein teilweise deutlicher Rückgang des Porenwiderstands um bis zu drei Dekaden sichtbar. Ein durch vermehrten Zutritt des Elektrolyten zur Substratoberfläche initiiertes Schichtversagen und anschließende Unterkorrosion werden durch den Polarisationswiderstand R_2 und die Doppelschichtkapazität CPE_2 indiziert. Insbesondere die Gardobond®-vorbehandelte Variante der Legierung AA6016 erfährt eine deutliche Änderung dieser Kennwerte, obwohl makroskopisch keine Schichtfehler oder Unterkorrosion erkennbar sind, vgl. Bild 74, vgl. Kapitel 4.4.1. An den aus der makroskopischen Begutachtung deutlich schlechteren AZ31-Varianten mit Schichtversagen und Unterkorrosion ist an den Kennwerten des zweiten RC-Glieds keine derartig deutliche Änderung erkennbar. Es gilt dabei aber zu beachten, dass die Messungen an intakten Oberflächenbereichen durchgeführt wurden. An den lokal korrodierenden Oberflächen ist in der Regel keine Schutzfunktion der Schicht mehr

vorhanden und die Elementwerte deutlich niedriger. Daraus lässt sich vermuten, dass bei den AZ31-Varianten die Resistenz gegen Schichtversagen global besser ist als an der Gardobond®-Variante der Legierung AA6016, lokal aber deutlich schlechter sein kann. Die bei Magnesiumlegierungen höhere Triebkraft der Korrosion kann eine schnellere Substratschädigung bedingen und eine folgende Unterkorrosion vorantreiben.

An der Oxsilan®-vorbehandelten Variante der Legierung AA6016 sind die niedrigsten Änderungen der charakteristischen Kennwerte infolge der Korrosionsbeanspruchung sichtbar und der Gesamtwiderstand nach der Klimaprüfung nahezu auf identischem Niveau wie zu Beginn, Bild 73 und vgl. Tabelle 19.

Der Degradationsfortschritt KTL-beschichteter Versuchsbleche der zweiten Versuchsreihe infolge einer Klimaprüfung nach VDA 621-415 wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie vor Beginn und nach Ende der Prüfung quantifiziert. Die Initialwerte der Beschichtungen liegen um $10^9 \Omega\text{cm}^2$ mit den höchsten Werten bei den Aluminiumlegierungen und den geringsten Wert bei dem Gardobond®-vorbehandelten AZ31-Werkstoff. Die faktorielle Verringerung des Gesamtwiderstands infolge der Korrosionsbeanspruchung konnte bei den untersuchten, beschichteten Versuchsblechen zu 3 – 18 für die Magnesiumlegierung AZ31 und 0 – 7 für die Aluminiumlegierung AA6016 gegenüber Prüfungsbeginn (etwa $R_{\text{ges}, 0, 1\text{Hz}} = 1,0 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}^2$) bestimmt werden. Den höchsten Widerstandsverlust erfährt das Oxsilan®-vorbehandelte AZ31-Versuchsblech, den geringsten Verlust das Oxsilan®-vorbehandelte AA6016-Versuchsblech. In der physikochemischen Auswertung wurde das erweiterte Modell nach Randles verwendet. Bei nahezu allen Vorbehandlungs- und Werkstoff-Varianten wurden niedrige Exponent-Werte $n \leq 0,7$ des zweiten RC-Glieds errechnet. Eine physikalische Erklärung konnte trotz guter Kurvenanpassung mit dem zweiten RC-Glied abschließend nicht zweifelsfrei gegeben werden. Eine deutliche Wasseraufnahme der Schicht konnte bei keiner der untersuchten Varianten beobachtet werden. Erwartungsgemäß nimmt der Porenwiderstand R_1 bei allen Varianten bis zu Prüfungsende stetig ab. Auffällig war die große Abminderung des Polarisationswiderstands R_2 und der Doppelschichtkapazität CPE_2 der Gardobond®-vorbehandelten Variante des AA6016-Werkstoffs.

Aus der kombinierten physikochemischen Betrachtung und der makroskopischen Befunde an den Versuchsblechoberflächen lässt sich vermuten, dass bei den AZ31-Varianten die Resistenz gegen Schichtversagen global besser ist als an der Gardobond®-Variante der Legierung AA6016, lokal aber deutlich schlechter sein kann. Durch die gegenüber der Aluminiumlegierung höhere Triebkraft der Korrosion der Magnesiumlegierung kann eine schnellere Substratschädigung erfolgen und eine folgende Unterkorrosion vorantreiben.

Es konnte damit gezeigt werden, dass mittels begleitender Elektrochemischer Impedanzspektroskopie noch vor Auftreten makroskopischer Erscheinungen infolge der Korrosionsbeanspruchung aus einer Korrosionsprüfung ein steigender Einfluss anwesender Fehlstellen auf das Messergebnis festgestellt werden kann. Dies ist insbesondere in Hinblick auf eine Früherkennung von Degradationserscheinungen interessant

4.4 Untersuchung der Degradation beschichteter Werkstoffe in der Korrosionsprüfung

4.4.1 Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415

Anhand einer makroskopischen Betrachtung der Oberflächen der unbeschichteten Werkstoffe wird die unterschiedliche Beständigkeit des Aluminium- und Magnesiumwerkstoffs infolge der durchgeführten Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 deutlich. Der Magnesiumknetwerkstoff AZ31 weist eine große Anzahl regellos verteilter, singulärer Korrosionserscheinungsformen auf, Bild 75 Mitte. Nach dem Abbeizen⁵¹ der Korrosionsprodukte werden unterschiedlich tiefengängige Lochkorrosionsstellen sichtbar, Bild 75 rechts. Eine Perforation des Versuchsblechs trat nicht auf.

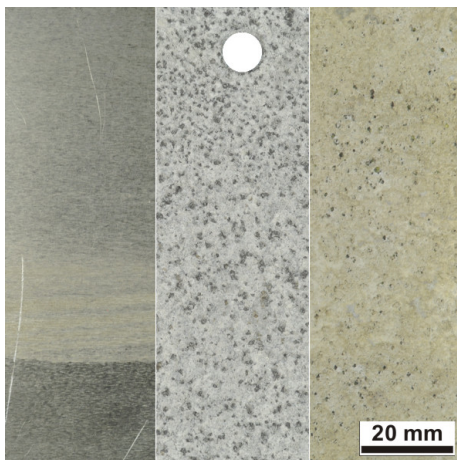


Bild 75 Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, links: Ausgangszustand, Mitte: Nach der Klimaprüfung mit lokalen Korrosionserscheinungen, rechts: nach dem Beizen

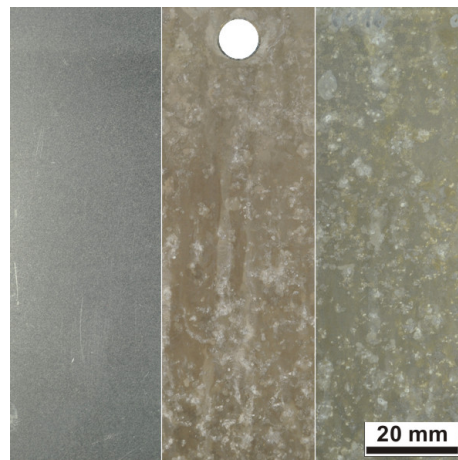


Bild 76 Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, links: Ausgangszustand, Mitte: Nach der Klimaprüfung mit Verlaufsspuren, rechts: nach dem Beizen ohne makroskopischen Korrosionsbefund

Auf der Oberfläche des blanken Aluminiumknetwerkstoffs AA6016 sind bräunliche Verlaufsspuren zu sehen, die nach dem Beizen⁵¹ nur eine geringfügige Farbänderung durchlaufen, Bild 76 Mitte und rechts. Makroskopisch auffällige, flächige oder lokale Korrosionserscheinungsformen sind nicht erkennbar. Bei mikroskopischer Betrachtung sind

⁵¹ Beizlösungen: AA6016: 69%-ige HNO₃, 23°C, 1 min; AZ31: H₂CrO₄, 180 g/l, 80 °C, 3 min

vereinzelte, kleinste Lochkorrosionsstellen mit augenscheinlich geringer Tiefengängigkeit zu erkennen. Eine Bestimmung des Masseverlusts durch Differenzwägung bestätigt die visuelle Begutachtung. Die Magnesiumlegierung AZ31 weist aufgrund der relativ kleinen Lochkorrosionsstellen einen geringen Masseverlust von $0,02 \text{ g/cm}^2$ auf. An der makroskopisch korrosionserscheinungsfreien Oberfläche der Aluminiumlegierung liegt der Masseverlust bei nahezu 0 g/cm^2 , Tabelle 20.

Tabelle 20 Masseverluste der unbeschichteten Versuchsbleche infolge der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415, Differenzwägung

Werkstoff	Masseverlust		
	[%]	[g]	[g/cm ²]
AZ31	4,7	1,62	0,02
AA6016	0	0	0

Die unbeschichtete, geschweißte Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12 wurde am Ende des ersten Zyklus aus der Prüfung entfernt. Das Versuchsblech wies einen spröden Bruch entlang der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht auf, Bild 77 und Bild 78. Eine von außen aufgebrachte mechanische Beanspruchung der Schweißverbindung fand während der Klimaprüfung nicht statt. Aus dem Schweißprozess resultierende Eigenspannungen längs und quer zur Schweißnaht können erfahrungsgemäß Ursache eines mechanisch unterstützten Versagens unter der Einwirkung korrosiver Umgebungsbedingungen, wie z. B. Spannungsrisskorrosion sein [53].

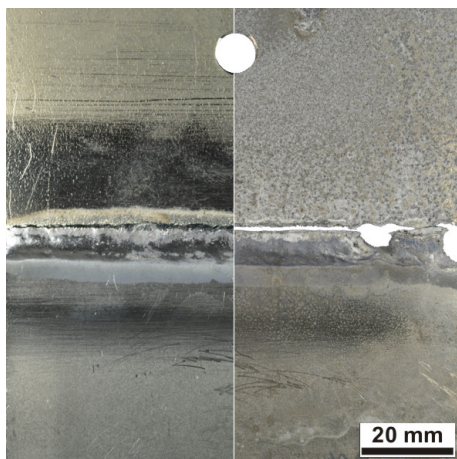


Bild 77 Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, links: Ausgangszustand, rechts: Versuchsblech nach einer Woche Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, Bruch entlang der Magnesiumanbindung an die Schweißnaht

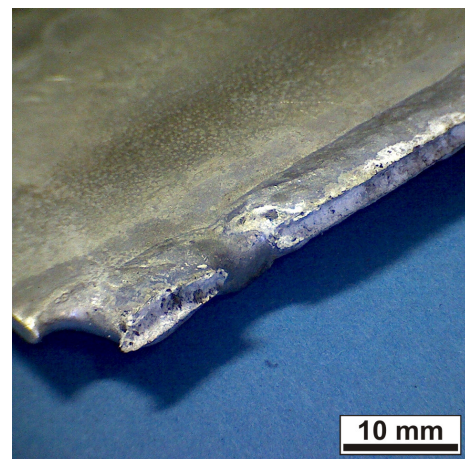


Bild 78 Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, vergrößerte Aufnahme der Bruchkante, sprödes Versagen ohne äußere mechanische Lastaufbringung nach einer Woche Korrosionsprüfung nach VDA 621-415

Das KTL-beschichtete AZ31-Versuchsblech aus der ersten Versuchsreihe weist nach der Beschichtung eine charakteristische Kraterbildung auf, vgl. Kapitel 3.4.1, Bild 79 links. Entlang des eingebrachten Ritzes und im Bereich der Krater tritt eine großflächige Enthaftung der Beschichtung mit Lochkorrosion des Substratwerkstoffs auf, Bild 79 rechts unten. Mittels einer digitalen Auswertung konnte die delaminierte Fläche zu 33 % der Gesamtfläche bestimmt werden. Einzelne Stellen mit lokalem Schichtversagen und Unterkorrosion sind in Bereichen der nicht mit Kratern behafteten Oberflächenbereiche erkennbar. In höherer Vergrößerung werden zudem filiformartige Lackunterwanderungen in den delaminierten Bereichen entlang des Ritzes sichtbar, Bild 80. In einer Zwischenbegutachtung konnte eine erste Korrosionsproduktbildung im unmittelbaren Bereich des Ritzes nach dem ersten Zyklus beobachtet werden, erstes lokales Schichtversagen nach dem zweiten Zyklus und von den unteren Kantenbereichen des Versuchsblechs ausgehende flächige Unterwanderung und Enthaftung des Lacks nach dem dritten Zyklus.

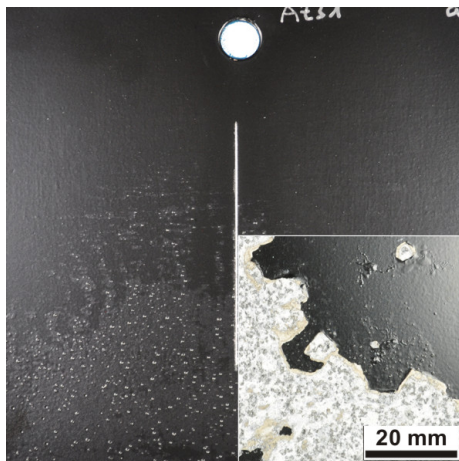


Bild 79 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts unten: Oberfläche mit enthäfteter Beschichtung und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 (heller Bereich)

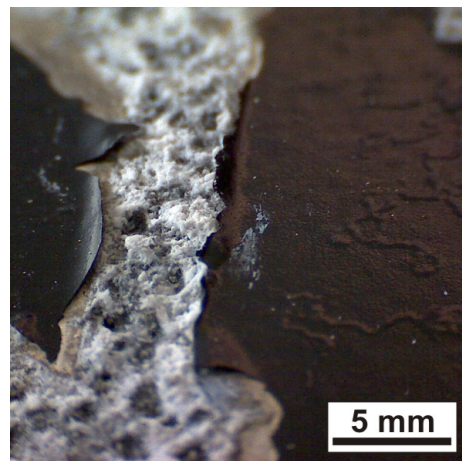


Bild 80 Detailaufnahme des Versuchsblechs nach der Klimaprüfung, enthäftete Beschichtung und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 im Bereich des Ritzes sowie filiformartige Lackunterwanderungen

An den beschichteten Versuchsblechen der Magnesiumlegierung AZ31 mit Oxsilan®- und Gardobond®-Vorbehandlung aus der zweiten Versuchsreihe konnten nach der vierwöchigen Klimaprüfung Korrosionsprodukte entlang des eingebrachten Ritzes mit Schichtunterwanderung sowie vereinzelt, lokales Schichtversagen mit fortschreitender Korrosion des Substrats festgestellt werden, Bild 81 und Bild 82.

An dem mit Oxsilan®-vorbehandelten AZ31-Versuchsblech können gegenüber dem mit Gardobond®-vorbehandelten AZ31-Versuchsblech tiefere und in der Ausdehnung größere, aber in der Anzahl geringere Korrosionsstellen beobachtet werden. Anhand einer Zwischenbegutachtung ist bekannt, dass erste Korrosionsprodukte am Ritz nach dem zweiten Zyklus auftraten. Zusätzlich konnte erstes lokales Schichtversagen mit Korrosions-

produktbildung am mit Oxsilan®-vorbehandelten Versuchsblech nach zwei Zyklen beobachtet werden, bei dem mit Gardobond®-vorbehandelten Blech nach drei Zyklen.

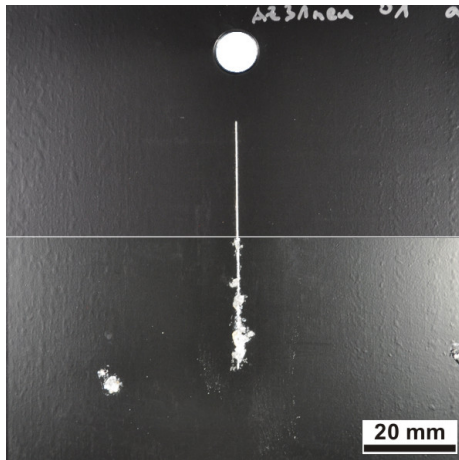


Bild 81 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Korrosionsprodukte entlang des Ritzes, einzelne Stelle mit Lackversagen und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415

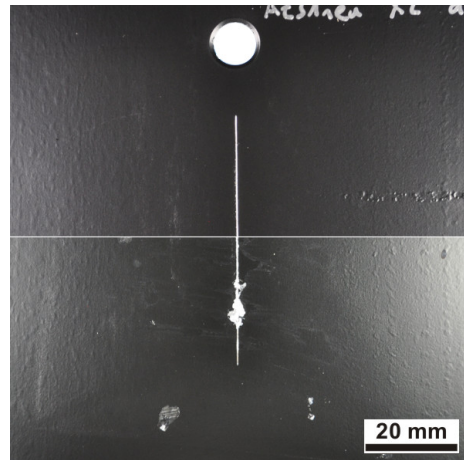


Bild 82 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Korrosionsprodukte entlang des Ritzes, einzelne Stellen mit Lackversagen und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415

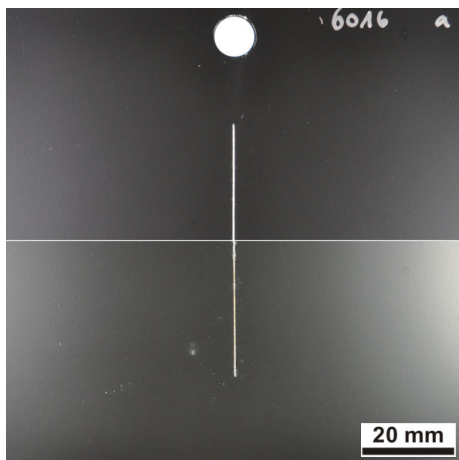


Bild 83 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen

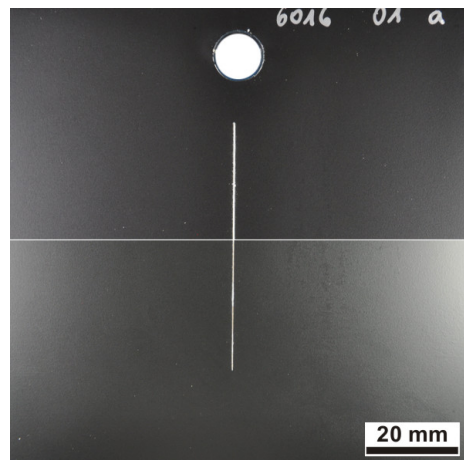


Bild 84 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen

Die Oberflächen der beschichteten Versuchsbleche der Aluminiumlegierung AA6016 weisen nach der Korrosionsbeanspruchung infolge der Klimaprüfung nach VDA 621-415 im Ritzgrund kaum sichtbare, geringe Mengen an weißlichen Korrosionsprodukten und eine leicht bräunliche Verfärbung des Substrats auf, Bild 83 bis Bild 85. Schichtversagen, Delamination und Unterkorrosion am Ritz oder den restlichen Oberflächenbereichen konnte bei keiner der drei Varianten makroskopisch beobachtet werden.

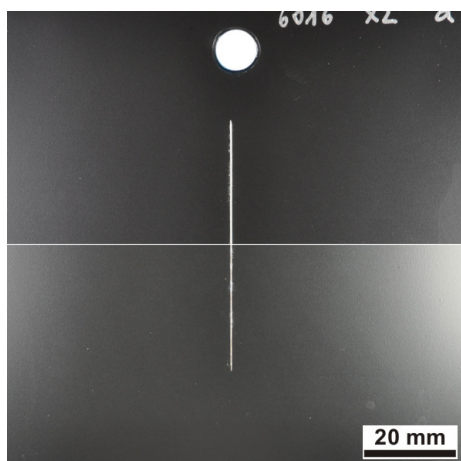


Bild 85 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen

Die zwei Vorbehandlungsvarianten der geschweißten Mischverbindung aus AA6016 und AZ31 mit dem Drahtzusatzwerkstoff AlSi12 weisen an den Oberflächen jeweils nur magnesiumseitig eine Veränderung der Oberfläche auf. Die Ausprägungen infolge der Einwirkung der vierwöchigen Klimaprüfung hingegen sind deutlich unterschiedlich. An der geritzten Schichtoberfläche der Oxsilan®-vorbehandelten Schweißverbindung ist auf der Magnesiumseite eine deutliche Lackunterwanderung mit tiefengängiger Lochkorrosion des Substrats sichtbar, Bild 86 und Bild 87. Schichtversagen und Lochkorrosion sind

lokal vereinzelt auch an den übrigen magnesiumseitigen Flächenbereichen erkennbar. In der Vergrößerung wird vereinzelt auch eine filiformartige Lackunterwanderung deutlich, Bild 88.

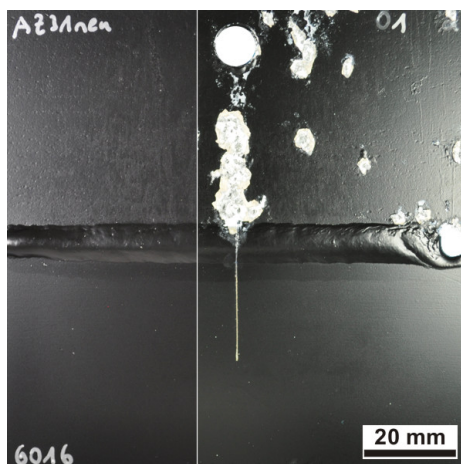


Bild 86 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415

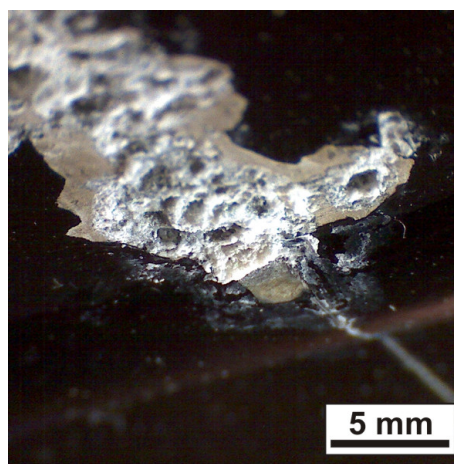


Bild 87 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, Detailaufnahme aus Bild 86, magnesiumseitige Delaminierung am Ritz

Die Gardobond®-vorbehandelte Schweißverbindung hingegen weist keine ausgeprägte Lackunterwanderung und Lochkorrosion im Bereich des eingebrachten Ritzes auf. Die Orte lokal begrenzten Schichtversagens und folgender Lochkorrosion befinden sich am Ritz, an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht sowie in hoher Anzahl regellos über die restliche Oberfläche verteilt, Bild 89. Erste Korrosionserscheinungen am magnesiumseitigen Ritz der beiden Varianten der geschweißten Verbindung sind bereits nach dem ersten

Zyklus erkennbar. Alle weiteren beobachteten Phänomene wurden erst nach dem zweiten Zyklus augenscheinlich.

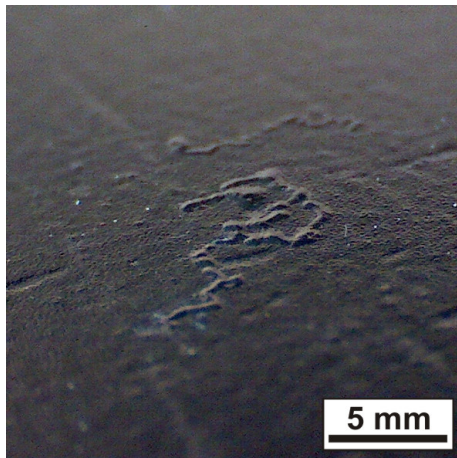


Bild 88 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, Detailaufnahme aus Bild 86, filiformartige Lackunterwanderung auf der beschichteten AZ31-Oberfläche

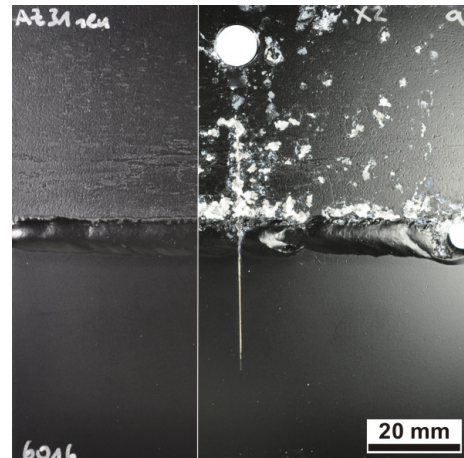


Bild 89 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, links: Ausgangszustand, rechts: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415

Beiden Vorbehandlungsvarianten ist gemein, dass die Größe der delaminierten Bereiche um den Ritz und die Anzahl und Größe der übrigen Korrosionsstellen infolge Schichtversagens deutlich höher ist, als bei den jeweiligen beschichteten Grundwerkstoffen. Die Seite der Aluminiumlegierung AA6016 und die Schweißnaht weisen jeweils kein Schichtversagen und Korrosionsprodukte auf.

Infolge der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 kann an der unbeschichteten Werkstoffoberfläche der Magnesiumlegierung AZ31 eine deutlich sichtbare lokale und unterschiedlich tiefengängige Lochkorrosion beobachtet werden. An der Oberfläche der Aluminiumlegierung AA6016 wird makroskopisch nur eine schlierenartige Farbänderung sichtbar. Mikroskopisch sind kleinste, vereinzelte Lochkorrosionsstellen zu erkennen. Die Masseverluste ergeben sich nach einer Differenzwägung zu 0,02 g/cm² (AZ31) und etwa 0 g/cm² (AA6016). Die unbeschichtete, geschweißte Mischverbindung erlitt innerhalb des ersten Zyklus ein sprödes Versagen an der magnesiumseitigen Anbindung ohne Einwirkung einer äußeren, mechanischen Last.

An der Oberfläche des kraterbehafteten, KTL-beschichteten AZ31-Versuchsblechs der ersten Versuchsreihe ist ein flächiges Schichtversagen mit Unterkorrosion im Bereich der Schichtfehler mit Enthftung auf einem Drittel der Gesamtoberfläche sichtbar. Die AZ31-Versuchsbleche der zweiten Versuchsreihe weisen nach Prüfungsende nur leichte Korrosionsprodukte am Ritz und stark vereinzeltes, lokales Schichtversagen und folgender Lochkorrosion auf der

restlichen Oberfläche auf. Alle beschichteten Versuchsbleche der Aluminiumlegierung AA6016 bleiben bis zum Ende der Klimaprüfung makroskopisch frei von Schichtfehler und Korrosionserscheinungen. An den Oberflächen der beschichteten, geschweißten Versuchsbleche sind lediglich magnesiumseitig Schichtversagen und Korrosionsprodukte erkennbar. Je nach Vorbehandlung treten eine großflächige Unterkorrosion am Ritz, einzelnes, lokales Schichtversagen mit Lochkorrosion und stellenweise filiformartige Unterkorrosion auf (Oxsilan®) oder deutlich verteilte, kleinere Lochkorrosionsstellen infolge Schichtversagen mit Konzentration an der Schweißnaht (Gardobond®).

Anhand der makroskopischen Befunde nach der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 kann gegenüber der Aluminiumlegierung AA6016 mit intakter Beschichtung ein Optimierungspotenzial des Systems aus Beschichtung und Vorbehandlung auf dem Magnesium-Substratwerkstoff hinsichtlich der Beständigkeit unter korrosiven Umgebungsbedingungen AZ31 aufgezeigt werden. Die Mechanismen, die zur Degradation der beschichteten Oberfläche führen, können mittels dieser Methode jedoch nicht geklärt werden und sind Gegenstand z. B. elektrochemischer Untersuchungen.

4.4.2 Verschärfte Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414

Im Gegensatz zur zeitlich gerafften Klimaprüfung unter Laborbedingungen stellt die Freibewitterung eine Langzeitauslagerung unter natürlichen Klimabedingungen dar, vgl. Kapitel 3.5.2.2. Aufgrund der relativ kurzen Auslagerungszeit von 71 bzw. 134 Tagen sind trotz verschärfender, intermittierender Beaufschlagung mit einer 3%-igen Natriumchlorid-Lösung deutlich geringere, in der Ausprägung aber vergleichbare, korrosive Änderungen der Oberflächen, infolge der Umgebungsbedingungen zu erwarten.

Die unbeschichtete, blanke Oberfläche der Magnesiumlegierung AZ31 weist nach 71-tägiger Freibewitterung vereinzelt-lokale, nicht tiefengängige, filiformartige Korrosionserscheinungen auf, Bild 90. Nach 134 Tagen Freibewitterung sind nur im unteren Bereich des Versuchsblechs der unbeschichteten Aluminiumlegierung AA6016 oberflächliche, flächenartige Korrosionserscheinungen sichtbar, Bild 91. Denkbar ist, dass durch die um 5° geneigte Aufstellung auf dem Freibewitterungsgestell eine auf den unteren Blechbereichen längere Benetzung mit wässriger Lösung stattgefunden hat, als auf den oberen Bereichen des Versuchsblechs.

Die unbeschichtete, geschweißte Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12 wurde nach 105 Tagen verschärfter Freibewitterung vorzeitig aus der Prüfung entfernt. Ohne eine Einwirkung äußerer mechanischer Beanspruchung trat ein spröder Bruch entlang der Anbindungszone des Magnesiumblechs an die Schweißnaht auf, Bild 92 und Bild 93.

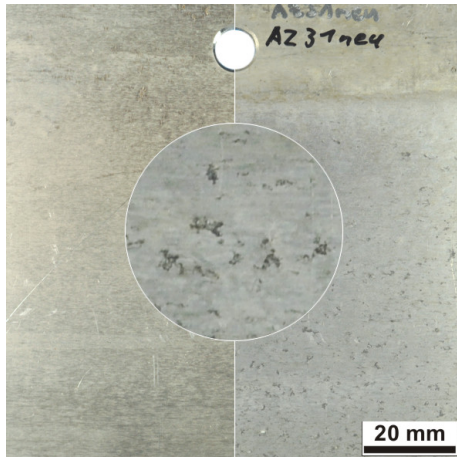


Bild 90 Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, links: Ausgangszustand, rechts: nicht tiefengängige filiformartige Korrosion nach 71 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

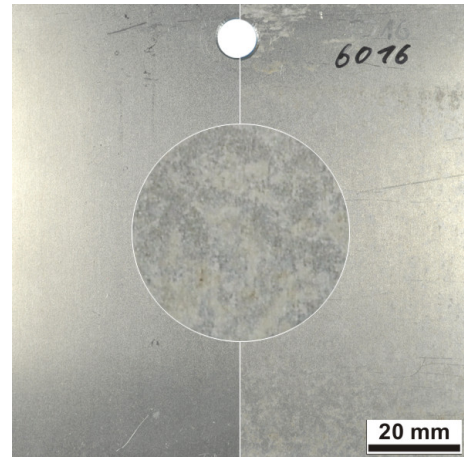


Bild 91 Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, links: Ausgangszustand, rechts: geringe, flächenartige Korrosion nach 134 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

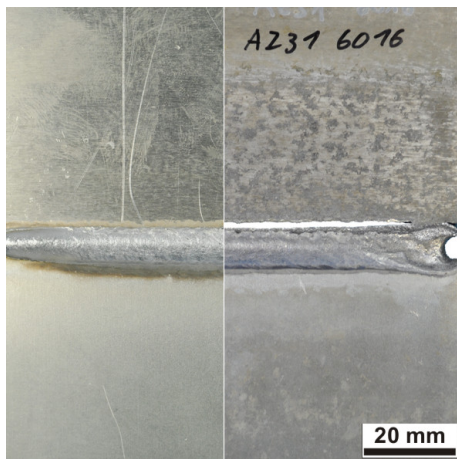


Bild 92 Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, links: Ausgangszustand, rechts: Nach 105 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Bruch entlang der Magnesiumanbindung an die Schweißnaht

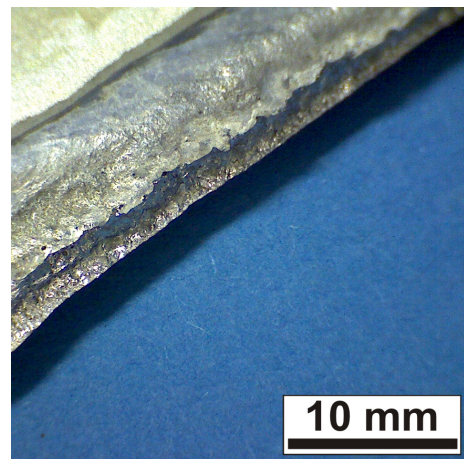


Bild 93 Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, vergrößerte Aufnahme der Bruchkante, sprödes Versagen ohne äußere mechanische Lastaufbringung nach etwa 105 Tagen verschärfter Freibewitterung

Als ursächlich sind aus dem Schweißprozess resultierende Eigenspannungen in der Naht anzusehen, die eine mechanisch unterstützte Rissbildung in korrosiver Umgebung begünstigen können. Eine vergleichende Betrachtung der Korrosionserscheinungen auf den Teilerflächen der geschweißten Verbindung mit den ungeschweißten Versuchsblechen verdeutlicht eine signifikant stärkere Korrosion des Magnesiumwerkstoffs in der Schweißverbindung, bei gleichzeitig etwas verminderter Korrosion des Aluminiumwerkstoffs, vgl. Bild 90 und Bild 91.

Die unterschiedlich langen Expositionszeiten des ungeschweißten und geschweißten

Magnesiumwerkstoffs von 71 bzw. 105 Tagen berücksichtigend ist dennoch ein Trend zu einer erhöhten Korrosionsausprägung auf dem geschweißten Magnesiumfügepartner erkennbar, die auf eine galvanische Elementbildung schließen lässt.

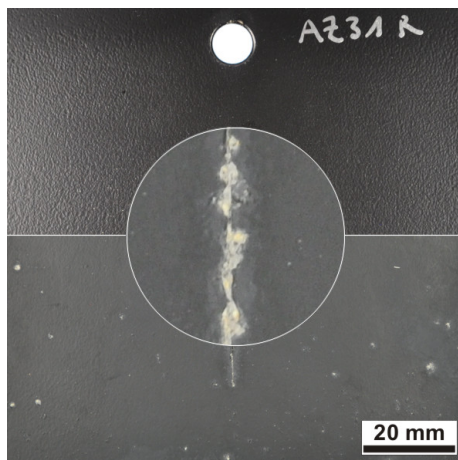


Bild 94 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

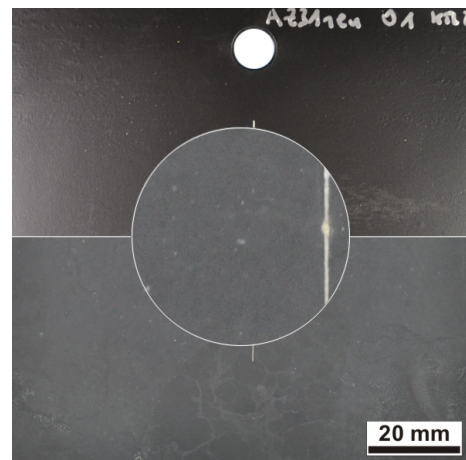


Bild 95 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

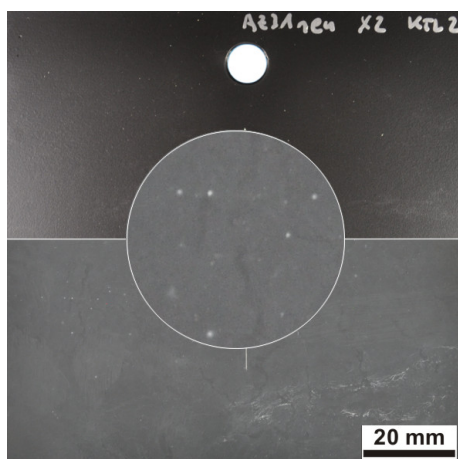


Bild 96 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

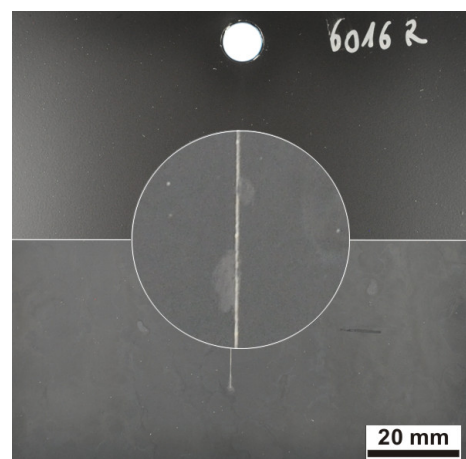


Bild 97 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

Alle beschichteten Oberflächen der Werkstoffe AZ31 und AA6016 weisen infolge der verschärften Freibewitterung ein mattes Oberflächenerscheinungsbild auf. Bei einer Wasserbenetzung der Oberfläche im Ursprungszustand kann eine deutliche Tropfenbildung mit augenscheinlich großen Kontaktwinkeln beobachtet werden. Die degradierte, freibewitterte Oberfläche lässt keine Tropfenbildung zu und nimmt eine aufgetragene Flüssigkeit sofort auf. Dies ist auf den Einfluss der Sonneneinstrahlung und der einhergehenden Degradation des Bindemittels zurückzuführen (Kreidung), vgl. Kapitel 2.5.

Die Oberfläche der KTL-beschichteten Oberfläche der Oxsilan®-vorbehandelten Magnesiumlegierung AZ31 weist eine erhöhte Menge an Korrosionsprodukten im Ritz sowie eine direkt an den Ritz angrenzende, beginnende Lackunterwanderung auf, Bild 94. Des Weiteren ist vereinzelt lokal auftretendes Schichtversagen und Lochkorrosion des Substrats erkennbar. Die Oberflächen der beiden Varianten der Versuchsreihe 2 der Magnesiumlegierung AZ31 unterscheiden sich nach der Freibewitterung nicht grundlegend voneinander, Bild 95 und Bild 96. Am Ritz ist jeweils nur eine geringe Korrosion des freigelegten Substrats sichtbar. Auf den Oberflächen finden sich sehr kleine, einzelne Stellen, an denen Korrosionsprodukte zu beobachten sind, ohne das Auftreten deutlicher Unterkorrosion.

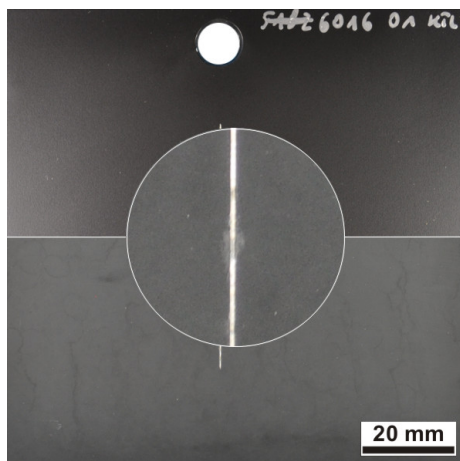


Bild 98 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

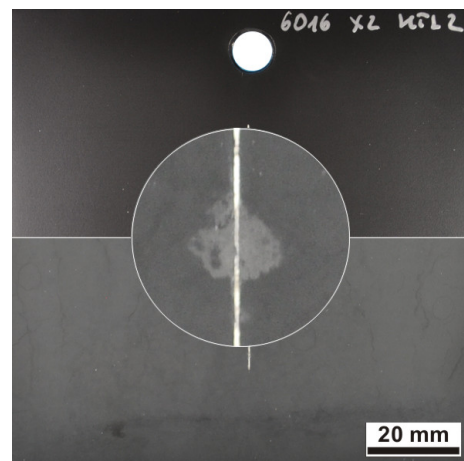


Bild 99 Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

An den beschichteten Versuchsblechen der Aluminiumlegierung AA6016 ist stellenweise eine Veränderung der Schichtoberfläche im Bereich des Ritzes erkennbar, Bild 97 bis Bild 99. Diese deutet auf eine beginnende Unterwanderung am Ritz hin. Weitere Korrosionserscheinungen, Enthaltungen oder Blasenbildung können makroskopisch nicht beobachtet werden. Die beschichteten, geschweißten Verbindungen weisen an den Oberflächen ähnliche Korrosionserscheinungsformen auf, wie die ungeschweißten, beschichteten Versuchsbleche. Im Bereich des Ritzes auf der Schweißnaht der mit Oxsilan®-vorbehandelten, geschweißten Verbindung ist eine verstärkte Ansammlung von Korrosionsprodukten zu erkennen, Bild 100.

Auf der restlichen Oberfläche der Magnesiumseite sind sehr vereinzelt kleine Stellen mit Korrosionsprodukten zu beobachten. Auf der KTL-beschichteten Oberfläche der mit Gardobond®-vorbehandelten, geschweißten Verbindung ist magnesiumseitig eine größere Anzahl kleiner Stellen mit Korrosionsprodukten zu sehen, die sich an der Anbindung zur Schweißnaht häufen, Bild 101.

Unterkorrosion ist bei beiden Varianten der geschweißten Verbindung makroskopisch nicht erkennbar. Ein mechanisches Versagen der Schweißnaht trat nicht auf.

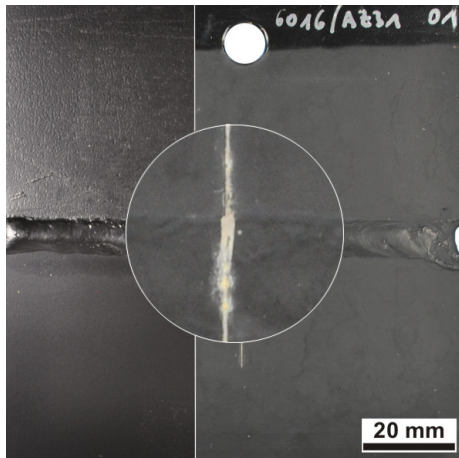


Bild 100 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

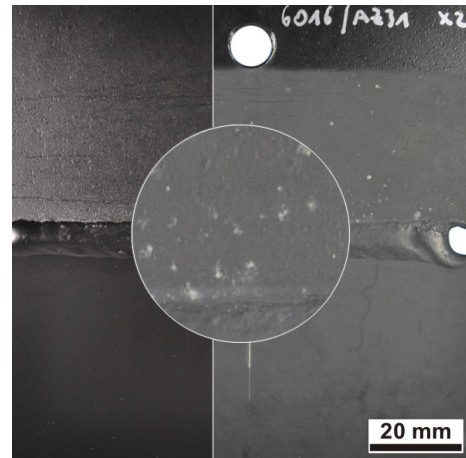


Bild 101 Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, links: Ausgangszustand, rechts: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)

Nach durchgeführter verschärfte Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414 sind auf den unbeschichteten Oberflächen für diese Werkstoffe typische Korrosionsausprägungen infolge verschärfte atmosphärischer Korrosion sichtbar. Die Magnesiumlegierung AZ31 weist lokale, nicht tiefengängige, filiformartige Korrosionserscheinungsformen auf, die Aluminiumlegierung AA6016 in kleineren Teilbereichen eine geringe, flächige Korrosion. Die geschweißte Mischverbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12 wurde vorzeitig aus der Prüfung entfernt, da ein spröder Bruch an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht ohne zusätzliche, äußere mechanische Last aufgetreten war. Die Oberflächen weisen den ungeschweißten Werkstoffen ähnliche Korrosionserscheinungsformen auf, deren Ausprägungen aber deutlich davon abweichen. Die AZ31-Oberfläche weist eine deutlich verstärkte Korrosion, die AA6016-Seite eine reduzierte Korrosion auf.

Diese Indizien sprechen für eine galvanische Elementbildung.

An allen KTL-beschichteten Oberflächen trat nach der Prüfung ein mattes Oberflächenercheinungsbild mit vollständiger Benetzung sichtbar, das auf eine Kreidung der Oberfläche infolge der Sonneneinstrahlung zurückzuführen ist. Generell können an den beschichteten AZ31-Versuchsblechen Korrosionsprodukte am Ritz mit beginnender Unterwanderung, sowie vorbehandlungsabhängig ein lokales Schichtversagen mit Korrosionsproduktbildung beobachtet werden. Die AZ31-Versuchsbleche der Versuchsreihe 2 weisen geringere Korrosionserscheinungen an weniger Stellen mit Schichtversagen auf als das Blech der

Versuchsreihe 1. An den beschichteten Versuchsblechen der Aluminiumlegierung AA6016 können lediglich geringe Anzeichen einer beginnenden Unterwanderung am Ritz ohne deutliche Korrosionsproduktbildung festgestellt werden.

Die Oberflächen der geschweißten Versuchsbleche AZ31 / AA6016 / AlSi12 weisen optisch vergleichbare Korrosionserscheinungsformen auf, wie die ungeschweißten Versuchsbleche. Die Ausprägung unterscheidet sich in einer Ansammlung der Korrosionsprodukte am Ritz (Oxsilan[®] 9802) bzw. einer Ansammlung an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht (Gardobond[®] X 4729).

Letztendlich muss eine Korrelation der Ergebnisse der Auslagerung an atmosphärischen Umgebungsbedingungen und der Kurzzeitdegradationsuntersuchungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) erfolgen, die zu einer Klärung der schädigungsrelevanten Mechanismen beitragen kann. Im Sinne einer Produktentwicklung und –qualifikation kann dadurch eine Verkürzung der Bewertungszeit erzielt werden. Anhand der Kenntnisse aus Kurzzeitversuchen und Erfahrung mit den betreffenden Beschichtungs-Substrat-Systemen kann eine verbesserte Abschätzung der Ergebnisse erfolgen und längerfristig die Anzahl langzeitiger Korrosionsprüfungen möglicherweise verringert werden.

5 Zusammenfassende Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

Sollen stofflich gefügte Mischverbindungen aus unterschiedlich elektronegativen metallischen Werkstoffen, wie die in dieser Arbeit untersuchten Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe AA6016 und AZ31, in korrosiven Umgebungsbedingungen eingesetzt werden, muss die Neigung zur galvanischen Elementbildung berücksichtigt werden. Durch diese kann eine verstärkte Auflösung des unedleren Kontaktpartners erfolgen, die eine in die Tiefe reichende, lokalisierte Schädigung zur Folge haben kann. Dadurch kann es bei dünnwandigen Strukturen zur Perforation und in dieser Folge zu Bauteilversagen kommen. Der beschleunigten Auflösung durch galvanische Elementbildung kann durch korrosionsschützende Maßnahmen wie z. B. einer organischen Beschichtung entgegengewirkt werden. Durch sie wird der Elektrolytzutritt an den Substratwerkstoff verzögert bzw. verringert. Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Durchführbarkeit und Wirkung einer auf die unterschiedlichen Fügepartner gemeinsam applizierte Vorbehandlung und Beschichtung. Aus Gründen der Praxisnähe wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Haftvermittlung zwei kommerziell erhältliche Prozesschemikalien verwendet und eine kataphoretische Tauchlackierung in einem industriellen Prozess appliziert.

Das Ziel war zum einen die Untersuchung der Korrosionseigenschaften der unbehandelten Werkstoffe und der geschweißten Mischverbindung, zum anderen die Charakterisierung der applizierten, korrosionsschützenden Beschichtung bei Verwendung unterschiedlicher Vorbehandlungen anhand des Degradationsverhaltens unter korrosiver Beanspruchung.

Als Werkzeuge für eine derartige Charakterisierung wurde eine Kombination aus elektrochemischen Methoden mit relativ kurzen Versuchszeiten und klassischen Langzeitauslagerungen in Korrosionsprüfungen gewählt, um schädigungsrelevante Merkmale zu identifizieren und die Ausprägungen der Schädigung zu dokumentieren, Bild 102. Generell ist das Ziel eine schnelle, möglicherweise vergleichende Bewertung, ähnlicher Bauteile anhand von Laborversuchen mit einer Verringerung der Anzahl von längerfristigen Korrosionsprüfungen durchführen zu können. Dazu müssen anwendungsbezogen möglicherweise Methoden angepasst werden, um zur Problemstellung korrespondierende Ergebnisse generieren und entsprechende Aussagen ableiten zu können. Im Gegensatz zu den im industriellen Umfeld weitverbreiteten Korrosionsprüfungen mit makroskopischer Bewertung des Korrosionsbefunds werden elektrochemische Methoden zumeist im wissenschaftlichen Umfeld eingesetzt. Sie setzen systembezogen für Werkstoff-Elektrolyt-Kombinationen die Kenntnis wirkender Mechanismen und eine sichere Interpretation der Ergebnisse voraus. Eine Übertragung elektrochemischer Methoden in das industrielle Umfeld ist z. B. im Sinne einer Prozesskontrolle sinnvoll und möglich.

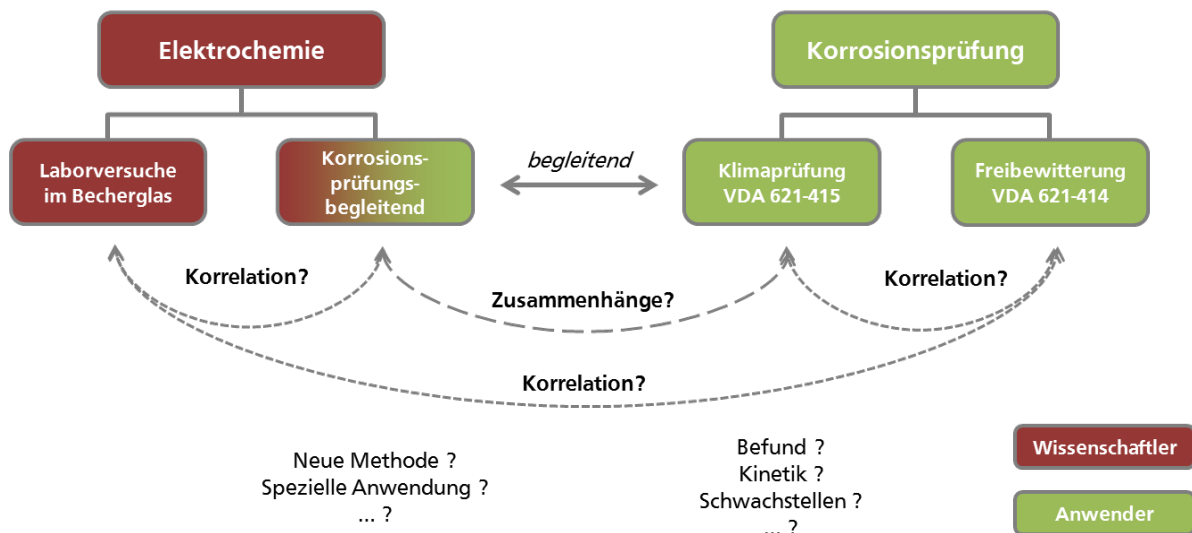


Bild 102 Zusammenhänge zwischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Degradations- und Korrosionseigenschaften

In einer Produktentwicklungs- oder Produktverifikationskette können die bereits angesprochenen Methoden für unterschiedliche Fragestellungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in der Verknüpfung aller Methoden die Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414 als vereinfachte Form einer Umweltsimulation herangezogen, die Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 zur Verifikation und Überwachung der Beschichtungsergebnisse. Mittels elektrochemischer Methoden wurde eine Bewertung der Beschichtung unter korrosiver Beanspruchung anhand charakteristischer Größen sowie eine Untersuchung der dominant wirkenden Mechanismen durchgeführt, Bild 103.

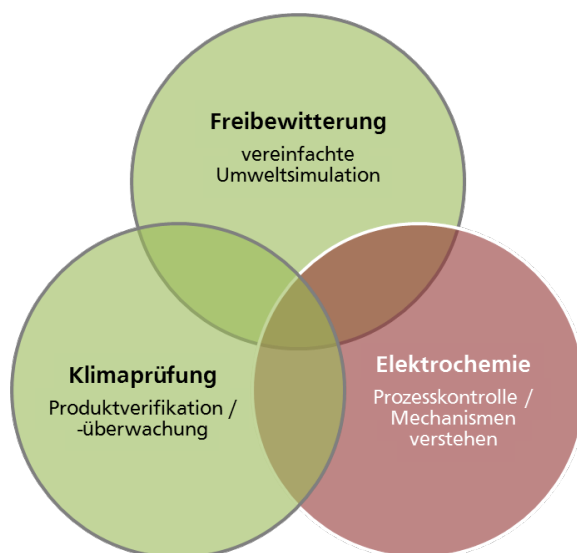


Bild 103 Beispielhafte Verknüpfungen von Untersuchungsmethoden und deren Stellenwert in einer Produktentwicklungs-kette

5.1 Methodenentwicklung zur Untersuchung beschichteter Versuchsbleche aus Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde insbesondere auf die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ein besonderes Augenmerk gelegt. Sie ist ein leistungsfähiges Werkzeug zur Charakterisierung passivierter sowie beschichteter Oberflächenzustände, deren Anwendungsbereich in dieser Arbeit gezielt um die Beschreibung der Kurzzeitdegradation der Oberflächen erweitert wurde. Ziel war die Erarbeitung einer auf diesen Anwendungsfall beschichteter Leichtmetallwerkstoffe zugeschnittene Methode unter Definierung des Elektrolyts und der Versuchsparameter. Anhand einer wiederholenden Messung zehn elektrochemischer Impedanzspektren in einer niedrigkonzentrierten Natriumchlorid-Elektrolytlösung ist es möglich, innerhalb eines kurzen Zeitrahmens eine Aussage zum zeitlichen Verhalten der untersuchten beschichteten Werkstoffe unter korrosivem Einfluss hinsichtlich dominanter Mechanismen in der Initiierungsphase von Degradations- und Korrosionsvorgängen zu erhalten. Die Schutzwirkung deckschichtbildender blanker Werkstoffe oder beschichteter Substratwerkstoffe kann vereinfacht zunächst über den Gesamtwiderstand des Systems quantifiziert werden. Eine weitergehende physikochemische Modellbildung trägt zum erweiterten Verständnis der Degradations- und Korrosionsvorgänge hinsichtlich Klärung dominanter Mechanismen an Phasenübergängen von z. B. Werkstoff zu Elektrolyt bei.

Bei elektrochemischen Untersuchungen können die zu wählenden Versuchsbedingungen und –parameter einen entscheidenden Einfluss auf das Messergebnis und die ableitbare Interpretation ausüben. Die Untersuchung der Auswirkungen der für diesen Anwendungsfall beschichteter Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe als dominant identifizierten Parameter war daher Teil der Methodenentwicklung.

Aufgrund verschiedenartiger Fragestellungen mit unterschiedlich großen zu untersuchenden Oberflächenbereichen sind Messzellen mit möglicherweise stark voneinander abweichenden am Versuch teilnehmenden Oberflächen vonnöten. Ein Einfluss der beim Versuch exponierten Oberfläche auf die Höhe des auf die Fläche normierten Gesamtwiderstands konnte an beschichteten Versuchsblechen gezeigt werden. Die mit der Größe der Versuchsfläche gegensätzlich ansteigenden bzw. absinkenden Haupteinflussfaktoren sind zum einen der Größeneinfluss von Fehlstellen auf das integrale Messergebnis und zum anderen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fehlstellen in der Beschichtung. Bei orts aufgelöster Untersuchung an kleinen Versuchsflächen steigt im Umkehrschluss die Streuung aufgrund der Wahrscheinlichkeitsverteilung bezüglich Fehlstellen in der Schicht. Beispielfhaft seinen hier Anwendungen zur Untersuchung insbesondere kleiner Flächen im Bereich von Korngrenzen oder Schweißnähten genannt. Hinzu kommt, dass bei der

Untersuchung beschichteter Werkstoffe und der Wahl sehr kleiner Versuchsflächen sehr geringe Ströme auftreten können. Diese liegen möglicherweise im Bereich der Empfindlichkeitsgrenze der verwendeten elektrochemischen Messsysteme und damit im Bereich des Systemrauschens. Daraus können unstetige Messwerte und hohe Streuungen resultieren, die eine hohe Unsicherheit in der Aus- und Bewertung der Ergebnisse zur Folge haben. Bezüglich einer Schichtcharakterisierung sind daher große Versuchsflächen von Vorteil.

Die Höhe der Spannungsamplitude definiert die wechselnde Polarisierung des zu untersuchenden Werkstoffs aus seinem unpolarisierten Zustand (Freies Korrosionspotenzial E_{Cor}). Mit der Höhe der Spannungsamplitude steigt die Größe der nachbleibenden Schädigung der Oberfläche infolge der elektrochemischen Beanspruchung. Ziel einer Charakterisierung des Systemverhaltens beschichteter Werkstoffe muss eine möglichst geringe Einflussnahme der Messmethode auf das zu charakterisierende Beschichtungs-Werkstoff-Elektrolyt-System sein. Der Einfluss der Spannungsamplitude konnte anhand von zwei beschichteten Versuchsblechen der Legierungen AZ31 und AA6016 dargestellt werden. Eine Einflussnahme auf das Messergebnis trat nur bei der elektrochemisch aktiveren Legierung AZ31 auf, die aufgrund der höheren korrosiven Triebkraft in Verbindung mit einer dünneren, permeablen Beschichtung ein deutliches Absinken der Impedanz zu niedrigen Frequenzen erfuhr. Es trat somit bei hohen Spannungsamplituden eine höhere Abminderung des Gesamtwiderstands und dadurch eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer früheren Schichtversagens auf. Hinsichtlich einer Schichtcharakterisierung muss daher eine möglichst kleine Spannungsamplitude gewählt werden. Im Rahmen der weiteren Charakterisierung wurden ± 10 mV für unbeschichtete und ± 50 mV für beschichtete Oberflächenzustände gewählt.

An den untersuchten beschichteten Aluminium- und Magnesiumlegierungen führte eine Erhöhung der Konzentration des chloridhaltigen Elektrolyten bei langen Expositionszeiten zu einer erhöhten Degradation der Beschichtung bis zur Perforation und Korrosion des Substrats. Im Sinne einer differenzierenden Charakterisierung des Werkstoffs-Elektrolyt-Systems ist dieses Verhalten abträglich. Für eine Werkstoff- und gleichermaßen eine Beschichtungsentwicklung sollte daher eine möglichst geringe Chlorid-Konzentration gewählt werden. Für die folgenden Untersuchungen wurde eine 0,05%-ige Natriumchlorid-Lösung gewählt. Zur Nachbildung von Betriebsbedingungen orientiert sich die Zusammensetzung am Einsatzzweck. Dabei ist aber kritisch zu hinterfragen, ob derartige Tauchversuche realitätsnah die in der Praxis vorliegenden Beaufschlagungsbedingungen abbilden können.

Zur elektrochemischen Untersuchung der vorliegenden Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine erweiterte Methode entwickelt, die sequenziell wiederholt zehn aufgezeichnete elektrochemische Impedanzspektren beinhaltet. Ergebnis der Untersuchungen war es innerhalb eines kurzen Zeitraums von kleiner 24 Stunden eine relativ rasche Aussage zum Kurzzeitdegradationsverhalten und der dominant vorliegenden Mechanismen zu erhalten. Wesentliche auf das Messergebnis einwirkende Parameter (Versuchsoberfläche, Spannungsamplitude und Elektrolytkonzentration) wurden variierend untersucht und deren Einfluss bewertet.

Mit dieser Methode kann eine schnelle Prozesskontrolle des Beschichtungsergebnisses anhand einer einfachen Quantifizierung der Schutzwirkung über den Gesamtwiderstand des Systems im Initialstadium und des Kurzzeitdegradationsverhaltens nach mehrstündiger korrosiver Beanspruchung durchgeführt werden. Eine erweiterte Aussage zu dominanten Schädigungsmechanismen und Transportvorgängen an Phasengrenzen des Systems kann über eine physikochemische Modellbildung erfolgen und für eine Schichtentwicklung genutzt werden.

5.2 Charakterisierung des Korrosionsverhaltens der unbeschichteten Werkstoffe

Die Charakterisierung der Korrosionseigenschaften und des Kurzzeitverhaltens der unbeschichteten Werkstoffe AZ31 und AA6016 und der stoffschlüssig gefügten Verbindung wurde anhand zyklischer Polarisationsversuche und wiederholender Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) sowie standardisierter Korrosionsprüfungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war die Bewertung der Passivität und der korrosiven Triebkraft in den gewählten korrosiven Umgebungsbedingungen sowie der Befund der Schädigung der Werkstoffoberflächen unter Einwirkung korrosiver Umgebungsbedingungen.

Von Interesse sind diese Ergebnisse auch hinsichtlich der späteren Korrosionseigenschaften der beschichteten Werkstoffe. Durch die imperfekte Diffusionsbarriere der Schicht kann ein Ladungsaustausch zwischen dem metallischen Substratwerkstoff und der Elektrolytlösung stattfinden. Je elektronegativer und reaktionsfreudiger der Substratwerkstoff sich in dem gewählten Elektrolyt verhält, desto größer die Neigung zur Unterkorrosion und Blasenbildung des beschichteten Werkstoffs sowie dadurch folgendes Schichtversagen. Insbesondere der Einfluss einer galvanischen Elementbildung bei geschweißten Mischverbindungen kann sich entscheidend auf die Vorbehandlung, die Beschichtbarkeit und das Korrosionsverhalten auswirken.

5.2.1 Nicht geschweißte Grundwerkstoffe

Sowohl die Magnesiumlegierung AZ31 als auch die Aluminiumlegierung AA6016 weisen in der eingesetzten 0,05%-igen Natriumchlorid-Lösung ein instationär-passives Verhalten auf. Der Aluminiumwerkstoff verhält sich hierbei generell edler als der Magnesiumwerkstoff und besitzt eine effektivere Deckschichtbildung. Eine mögliche Aktivierung und Repassivierung der Oberfläche tritt nur bei AZ31 auf. Der Aluminiumwerkstoff bleibt stets passiv bei sinkender Größe der Passivbereiche zu späteren Zyklen.

Die verbesserte Deckschichtbildung der Aluminiumlegierung AA6016 gegenüber AZ31 ist an dem um mehr als eine Dekade signifikant höheren Gesamtwiderstand und der geringeren Passivstromdichten ersichtlich. Die gegenüber AA6016 erhöhte Transienz der Magnesiumlegierung AZ31 wird zudem an unstetigen Werteverläufen der Impedanz zu niedrigen Frequenzen hin sichtbar. Im Impedanzspektrum der Aluminiumlegierung AA6016 kann im Bereich niedriger Frequenzen eine Anwesenheit von Transportvorgängen, wie z. B. Diffusion, beobachtet werden, die durch ein Warburg-Element beschreibbar sind.

In den Korrosionsprüfungen nach VDA-Prüfblatt 621-414 und 621-415 können diese elektrochemisch untersuchten und bewerteten Passivierungseigenschaften ebenfalls beobachtet werden. Die deutlich lokalisiertere Korrosionsneigung der Magnesiumlegierung AZ31 aufgrund lokal depassivierender Deckschichten mit generell niedrigen Gesamtwiderständen führt in der Klimaprüfung zu einer hohen Anzahl, teils tiefengängiger Lochkorrosionsangriffe. In der milderen, atmosphärischen Auslagerung treten eher filiformartige Korrosionserscheinungen auf. Die infolge der Korrosionsprüfungen degradierte Oberfläche der Aluminiumlegierung weist keine signifikanten, makroskopisch sichtbaren Korrosionserscheinungsformen auf.

Generell muss das Korrosionsverhalten der metallisch-blanken Werkstoffe AA6016 und insbesondere AZ31 als zeitabhängig instationär-passiv bewertet werden. Im Sinne einer Anwendung ist nicht zuletzt aus kosmetischen Gesichtspunkten daher oftmals eine korrosionsschützende Maßnahme wie z. B. Beschichtung erforderlich. Dabei muss insbesondere auf die höhere Korrosionsneigung der Magnesiumlegierung hinsichtlich lokaler Korrosion an Beschichtungsfehlstellen mit ungünstigen Anoden- / Kathodenverhältnissen ein besonderes Augenmerk gelegt werden.

5.2.2 Schmelzgeschweißte Mischverbindung

In den Korrosionsprüfungen nach VDA-Prüfblatt 621-414 und 621-415 konnte ein vorzeitiger Ausfall der geschweißten Verbindung durch ein sprödes Versagen der Schweißverbindung an der magnesiumseitigen Anbindungszone ohne äußere mechanische

Einwirkung beobachtet werden. Es trat eine übermäßige Korrosion an der Magnesiumseite mit verringerter Korrosion auf der Aluminiumseite auf. Dieses für eine galvanische Elementbildung typische Korrosionsverhalten wurde in einer ortsaufgelösten elektrochemischen Untersuchung der Mischverbindung untersucht. In der Schweißzone, mit dem Einwirken der drei unterschiedlichen Legierungen AZ31, AA6016 und dem Schweißzusatzwerkstoff AlSi12, konnte eine elektrochemische Schwachstelle in der Wärmeeinflusszone der magnesiumseitigen Schweißnahtanbindung durch das dort lokal vorliegende, niedrigste Freie Korrosionspotenzial identifiziert werden. Eine Störung der Deckschichtbildung an der magnesiumseitigen Wärmeeinflusszone konnte anhand der aus elektrochemischen Impedanzmessungen ausgewerteten Gesamtwiderstände nicht festgestellt werden. Dennoch können aber infolge einer Polarisierung durch galvanische Elementbildung aus den lokal sehr begrenzt elektronegativen Bereichen Lokalanoden mit sehr ungünstigen Flächenverhältnissen zur größeren Kathode entstehen.

Aus den schweißtechnischen Untersuchungen ist anhand metallografischer Aufnahmen die Anwesenheit eines Saums spröder, intermetallischer Phasen in diesem Anbindungsbereich bekannt. Diese magnesiumseitige Schweißnahtanbindung konnte in Zugversuchen als mechanische Schwachstelle der Schweißverbindung identifiziert werden.

Das Einwirken einer korrosiven Beanspruchung an der aus mechanischer und elektrochemischer Sicht vorliegenden Schwachstelle an der magnesiumseitigen Schweißnahtanbindung reicht offensichtlich aus, ohne weitere äußere mechanische Beanspruchung einen spröden Bruch herbeizuführen. Mögliche, aus der Schweißung vorliegende Zug-Eigenspannungen, können Auslöser für Spannungsrisskorrosion an Schweißnähten von Einstoff-Verbindungen an Leichtmetallen, wie z. B. der Magnesiumlegierungen AZ61 und AZ91, unter atmosphärischen Korrosionsbedingungen sein [53]. Die trans- und interkristallinen Risse verlaufen dabei stets senkrecht zur Schweißnaht. Ein Komplettversagen der geschweißten Versuchsbleche an der Schweißnaht konnte in diesen Arbeiten aber auch nach längeren Expositionszeiten nicht beobachtet werden. An den hier vorliegenden Mischverbindungen aus AZ31 und AA6016 mit AlSi12 als Schweißzusatzwerkstoff konnten keine quer zur Schweißrichtung verlaufenden Risse nachgewiesen werden. Mögliche längs zur Schweißnaht auftretende Spannungen können dennoch eine mechanisch unterstützte Rissbildung unter Einwirkungen korrosiver Umgebungsbedingungen begünstigen.

Ein Zusammenhang der Saumbreite mit den Festigkeitseigenschaften der Schweißverbindung ist aus der Literatur bekannt. Eine aus schweißtechnischen Maßnahmen herbeizuführende Reduzierung der Saumbreite könnte somit zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Schweißverbindung beitragen.

In Klimaprüfungen traten frühe Brüche der Schweißverbindung in der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht auf. Es konnte gezeigt werden, dass das orts aufgelöst elektronegativste Potenzial in diesem Anbindungsbereich vorliegt. Des Weiteren konnte eine galvanische Elementbildung durch den elektronenleitenden Kontakt der unterschiedlich elektronegativen Werkstoffe mit einer erhöhten Korrosion am unedlen Magnesium-Fügepartner beobachtet werden. Als Ursache des Bauteilversagens konnte eine mechanisch unterstützte Rissbildung infolge von Zugeigenspannungen aus dem Schweißprozess unter korrosiven Umgebungsbedingungen identifiziert werden. Die mechanischen Zug-Eigenspannungen können hierbei aus der Saumbildung spröder intermetallischer Phasen mit hohen Härtesprüngen resultieren. Der Bruch der Schweißverbindung erfolgt dann ohne das Einwirken äußerer mechanischer Lasten als Folge der überlagerten Beanspruchung aus den Eigenspannungen und der korrosiven Umgebungsbedingungen.

Eine ungeschützte Anwendung derartiger Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen in korrosiven Umgebungsbedingungen ist daher nicht zu empfehlen. Die Auswirkungen der galvanischen Elementbildung bezüglich einer gemeinsamen Vorbehandlung und Beschichtung sowie dem Degradations- und Korrosionsverhalten wurden überprüft.

5.3 Charakterisierung des Kurzzeit- und Langzeitdegradationsverhaltens der kataphoretisch beschichteten Werkstoffe infolge korrosiver Beanspruchung

An kataphoretisch tauchlackierten Versuchsblechen der Legierungen AZ31 und AA6016 aus zwei Versuchsreihen wurde anhand Elektrochemischer Impedanzspektroskopie und anschließender physikochemischer Auswertung eine Charakterisierung des Beschichtungssystems und der Kurzzeitdegradation infolge korrosiver Beanspruchung durchgeführt. Das Degradationsverhalten wurde in Korrosionsprüfungen nach VDA-Prüfblatt 621-414 und 621-415 über einen längeren Zeitraum im Sinne einer Produktverifikation des Beschichtungsergebnisses untersucht. Eine Kombination aus Korrosionsprüfung und elektrochemischer Untersuchung trägt hierbei zum besseren Verständnis der Mechanismen und Ausprägungen infolge korrosiver Beanspruchung beschichteter Werkstoffe bei. Mittels der erarbeiteten Methode wiederholender Elektrochemischer Impedanzspektroskopie ist es innerhalb kurzer Zeiträume möglich, eine schnelle Aussage zu den wirksamen Mechanismen und dem Schädigungsverlauf zu treffen. Somit kann eine Prozesskontrolle des Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesses durchgeführt sowie mittels Informationen aus der physikochemischen Auswertung zu einer Schichtentwicklung beigetragen werden.

Im Sinne einer hohen Praxisnähe wurde die chemische Vorbehandlung der Versuchsbleche mittels kommerziell verfügbarer Prozesschemikalien in einer sequenziellen Schrittfolge von

alkalischer Entfettung, saurem Beizen und einer Haftgrundvermittlung durchgeführt. Als Haftvermittler standen zwei verschiedene Systeme zur Verfügung. Eines basiert auf einem Sol-Gel-Verfahren und Silan-Schichten (Chemetall Oxsilan[®] 9802), das andere auf einer Titan-Zirkon-Konversionsbehandlung (Chemetall Gardobond[®] X 4729). In zwei Versuchsreihen wurde eine kataphoretische Tauchlackierung mit und ohne Zwischentrocknung nach der Vorbehandlung in einem industriellen Prozess der Firma Leist Oberflächentechnik e.k. mittels einer KTL-Gestell-Beschichtungsanlage durchgeführt.

5.3.1 Nicht geschweißte Grundwerkstoffe

An den beschichteten AZ31-Versuchsblechen der Versuchsreihe 1 waren makroskopisch teilweise kraterartige Schichtfehler sichtbar. Ursache dafür war eine verstärkte Auflösung des Substrats im leicht sauren KTL-Bad. Diese Korrosionsreaktion hatte eine Bildung von Wasserstoffgas zur Folge, das während des Beschichtungsprozesses nicht vollständig ausdiffundieren konnte. Das Aufplatzen oberflächennaher Gasblasen während der Trocknung der Beschichtung erzeugte die charakteristischen Krater in der Schichtoberfläche. Eine Gegenmaßnahme kann unter Umständen die Verwendung eines für Magnesiumwerkstoffe angepasstes, neutraleres bis alkalisches KTL-Tauchbad oder eine beständigere Haftvermittlungsschicht mit Sperrwirkung sein. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde eine verbesserte Wirkung der Haftvermittlerschicht durch einen Zwischentrocknungsschritt in der zweiten Versuchsreihe vor dem KTL-Beschichten angestrebt.

Schichtdicken

Die höchste Schichtdicke mit gemittelten $35\ \mu\text{m}$, die deutlich oberhalb in der Automobilbranche üblicher Schichtdicken von $15 - 25\ \mu\text{m}$ liegt, konnten mittels Wirbelstromverfahren und anhand der Auswertung metallografischer Schliffe an der kraterbehafteten AZ31-Variante ermittelt werden. Durch die Kraterbildung liegen zudem die höchsten Schichtdickenschwankungen vor. Die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 hatte im Bereich der Krater geringfügige Abplatzungen der Schicht im Bereich der Gitterkreuze zum Ergebnis. An den übrigen Varianten der Versuchsreihe 1 und 2 traten diese Krater nicht auf. Insbesondere in Hinblick auf die Beschichtung der Magnesiumlegierung hatte die Einführung einer Zwischentrocknung in Versuchsreihe 2 ein Ausbleiben dieser Schichtfehler zur Folge und bestätigt damit eine der möglichen Abhilfemaßnahmen zur Vermeidung der Kraterbildung. Alle beschichteten Versuchsbleche der Werkstoffe AZ31 und AA6016 der Versuchsreihe 2 wiesen mit $13 - 22\ \mu\text{m}$ geringere Schichtdicken auf, als in Versuchsreihe 1 mit $23 - 35\ \mu\text{m}$ und teilweise lokal sehr geringe Schichtdicken im Bereich niedriger, einstelliger Mikrometerwerte. Die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 erzeugte bei diesen Varianten keine Abplatzungen.

Kurzzeitdegradation

Anhand elektrochemischer Untersuchung mit wiederholend durchgeführten Impedanzmessungen wurde aus den jeweils zweiten und zehnten Impedanzspektren die Gesamtwiderstände bei der Frequenz $f = 0,1 \text{ Hz}$ errechnet und über drei bzw. vier Einzelversuche gemittelt vergleichend gegenübergestellt. Bei makroskopisch fehlerfreier Schicht wurden, unabhängig vom Werkstoff und der Versuchsreihe, im zweiten Spektrum nach etwa 2,7 Stunden Versuchszeit hohe Widerstände um $R_{\text{ges}, 0,1\text{Hz}} = 1,0 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen. Im zehnten Spektrum, nach weiteren etwa 10,7 Stunden Versuchszeit, sanken die Gesamtwiderstände im Regelfall etwas ab. Im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Wertung des Gesamtwiderstands liegt hier eine gute bis sehr gute Schutzwirkung im Bereich von $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ vor. An Oberflächen der beschichteten Legierung AZ31 aus Versuchsreihe 1 mit Kraterbildung wurden deutlich niedrigere Gesamtwiderstände mit Minimalwerten im Bereich von $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen. Dies offenbart die schlechte Barrierewirkung der Schicht im Bereich der kraterartigen Fehlstellen, an denen lokalisiert Korrosion auftreten kann. Damit konnten mittels der Methode wiederholt gemessener Impedanzspektren in Kurzzeitdegradationsversuchen Defekte der Beschichtung messtechnisch aufgezeigt und deren Einfluss auf die Degradation der Schicht dargestellt werden.

Überraschenderweise wurden bei der Legierung AA6016 mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung der Versuchsreihe 2 mit $15 \mu\text{m}$ Schichtdicke etwa gleiche Gesamtwiderstände erzielt, wie bei Versuchsreihe 1 mit Oxsilan[®]-Vorbehandlung und $22 \mu\text{m}$ Schichtdicke. Generell verringerten sich die Gesamtwiderstände der Versuchsproben aus Versuchsreihe 2 trotz Schichtdickenverringerung nicht wesentlich zu denen der Versuchsreihe 1.

Physikochemische Auswertung der Ergebnisse

In der physikochemischen Auswertung wurden ausschließlich Varianten des Modells Randles verwendet. Die Impedanzspektren der kraterfreien Oberflächen der Legierungen AZ31 und AA6016 aus Versuchsreihe 1 können mittels des vereinfachten Modells nach Randles mit einem RC-Glied (R_1 , CPE_1), der Parallelschaltung einer Kapazität (oder Constant Phase Element⁵²) mit einem Widerstand, nachgebildet werden. Die Anwesenheit der kraterartigen Fehlstellen an der AZ31-Variante der Versuchsreihe 1 erfordert ein weiteres RC-Glied (R_2 , CPE_2). Dieses bildet eine Interaktion des Elektrolyts mit dem Substrat an lokal sehr dünnen Schichtbereichen mit durchgängigen Porenpfaden oder mit einer möglicherweise freigelegten Substratoberfläche an Beschichtungsfehlstellen ab. Der Porenwiderstand R_1 der kraterbehafteten Schichtbereiche, der den Widerstand gegen Elektrolytdiffusion durch die Beschichtung charakterisiert, sinkt gegenüber einer kraterfreien Schichtoberfläche um etwa fünf Dekaden.

⁵² Anstatt einer reinen Kapazität werden in der Praxis Constant Phase Elemente verwendet, die hauptsächlich aufgrund der Abweichung von Schichtsystemen gegenüber idealen Kapazitäten im Bereich von Oberflächeneinflüssen aus z. B. der Rauheit eingesetzt werden.

Eine Kurvenanpassung an den Impedanzspektren der beschichteten Werkstoffe der Versuchsreihe 2 erfordert gegenüber denen der Versuchsreihe 1 ein weiteres RC-Glied. Die Anpassung des hinzugekommenen RC-Glieds hatte teilweise Exponenten-Werte des Constant Phase Elements von $n \leq 0,7$ zur Folge, die keiner direkten physikalischen Reaktion zugeordnet werden können. In der Kombination aus den gegenüber Versuchsreihe 2 deutlich dickeren Schichten mit zudem deutlich höheren Porenwiderständen R_l könnte eine Maskierung dieser Vorgänge bei Versuchsreihe 1 vorgelegen haben. Prinzipiell kann, zumindest in einer Überlagerung mit anderen Phänomenen, aufgrund der geringen Phasenwinkeländerung von physikalischen Transportvorgängen an weiteren Phasenübergängen, ähnlich einem Warburg-Element mit $n = 0,5$, ausgegangen werden. Mit dieser Argumentation wären z. B. weitere Austauschvorgänge an Poren zum Substrat oder mit der in Versuchsreihe 2 vor dem beschichteten abgetrockneten Haftvermittlerschicht denkbar.

Korrosionsprüfungen und begleitende Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In der makroskopischen Begutachtung der beschichteten Versuchsbleche nach der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 konnte ein großflächiges Schichtversagen mit Enthftung der Schicht und Korrosion des Substrats mit 33 %-iger Oberflächenabdeckung im Bereich kraterartiger Schichtfehler und am Ritz des Versuchsblechs der Legierung AZ31 der Versuchsreihe 1 beobachtet werden. Zu beachten gilt, dass die Initiierung dieser Delamination mit vorausgehender Blasenbildung durch Unterkorrosion auch an den aus der Bewertung ausgeschlossenen Bauteilkanten erfolgte. Vereinzelte, filiformartige Unterwanderungen sind im Bereich nicht blasenbehafteter Bereiche am Ritz sichtbar. An den kraterfreien Oberflächen der beschichteten Versuchsbleche der Magnesiumlegierung AZ31 der Versuchsreihe 2 können lediglich wenige Korrosionsprodukte am eingebrachten Ritz sowie singuläre Korrosionsstellen an lokal versagten Beschichtungsbereichen mit geringer Ausdehnung beobachtet werden. Die beschichteten Aluminiumwerkstoffe wiesen nach der Klimaprüfung keine signifikanten Korrosionserscheinungen infolge Schichtversagen auf.

Nach einer verschärften, atmosphärischen Auslagerung nach VDA-Prüfblatt 621-414 können ähnliche Merkmale wie an den Versuchsblechen aus der Klimaprüfung beobachtet werden. In der Ausprägung befinden sich diese aber in einem früheren Schädigungsstadium. Zusätzlich ist eine Kreidung des Bindemittels der Beschichtung infolge der Einwirkung ultravioletter Strahlung anhand eines matten Erscheinungsbilds mit vollständiger Benetzung sichtbar.

In der Untersuchung der Degradation der Beschichtungssysteme der Versuchsreihe 2 infolge Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 wurde nach vierwöchiger Korrosionsbeanspruchung eine höhere Abminderung des Gesamtwiderstands um den Faktor 3 – 18 für die Magnesiumlegierung AZ31 und den Faktor 0 – 7 für die Aluminiumlegierung AA6016 gegenüber Prüfungsbeginn (etwa $R_{ges, 0,1Hz} = 1,0 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ermittelt. Die größte

Degradation erfuhr das Oxsilan[®]-vorbehandelte Versuchsblech der Magnesiumlegierung AZ31 der Versuchsreihe 1 ohne Zwischentrocknung, die niedrigste das Oxsilan[®]-vorbehandelte Versuchsblech der Aluminiumlegierung AA6016 beider Versuchsreihen.

Eine Kurvenanpassung aller Werkstoff-Schichtsysteme erfolgte mittels eines erweiterten Modells nach Randles mit zwei RC-Gliedern. Bei nahezu allen Varianten konnten die zuvor diskutierten geringen Exponent-Werte $n \leq 0,7$ im zweiten Constant Phase Element CPE_2 ohne direkte physikalische Entsprechung beobachtet werden. Anzeichen für eine Wasseraufnahme, die üblicherweise durch eine über die Versuchszeit ansteigende Schichtkapazität CPE_1 indiziert wird, konnte bei keiner der Varianten festgestellt werden. Der die Permeabilität einer Schicht abbildende Porenwiderstand R_1 nimmt bei allen Varianten bis zum Prüfungsende stetig ab. Damit einhergehend ist ein steigender, korrosionsförderlicher Elektrolytzutritt an das Substrat zu erwarten.

Die größte Änderung des Polarisationswiderstands R_2 und der Doppelschichtkapazität CPE_2 des zweiten RC-Glieds erfährt die Gardobond[®]-vorbehandelte Legierung AA6016. Die Kombination aus sinkendem Porenwiderstand R_1 und deutlich sinkenden Werten des zweiten RC-Glieds, Polarisationswiderstand R_2 und Doppelschichtkapazität CPE_2 , können als Indiz beginnenden Schichtversagens und damit einhergehender Unterkorrosion bewertet werden. Eine Initiierung dieser Vorgänge ist messbar, obgleich makroskopisch noch keine Anzeichen einer Unterkorrosion beobachtbar sind. Überraschenderweise weisen die aus der makroskopischen Begutachtung schlechter beständigeren AZ31-Varianten eine derart signifikante Änderung der an intakten Oberflächenbereichen gemessenen Kennwerte nicht auf. Daraus lässt sich ableiten, dass bei den AZ31-Varianten eine global höhere Resistenz gegen Schichtversagen erkennbar ist als bei der Gardobond[®]-vorbehandelten Legierung AA6016, lokal die Resistenz der AZ31-Varianten aber deutlich niedriger sein kann. Es ist auch plausibel, dass eine höhere korrosive Triebkraft der Magnesiumlegierung in der Folge eine größere Substratschädigung hervorruft.

Die makroskopisch fehlerfreien beschichteten Oberflächen wiesen initiale Gesamtwiderstände um $1,0 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}^2$ auf. Nach längeren Versuchszeiten sinken die Gesamtwiderstände etwas ab. Infolge einer vierwöchigen Korrosionseinwirkung einer standardisierten Klimaprüfung wird ein stärkeres Absinken des Gesamtwiderstands um den Faktor 3 – 18 für die Magnesiumlegierung AZ31 und den Faktor 0 – 7 für die Aluminiumlegierung AA6016 deutlich. Anhand physikochemischer Modellbildung lässt sich im Einzelfall bereits beginnendes Schichtversagen im Initialstadium ohne das Auftreten makroskopischer Erscheinungsformen ermitteln. An Oberflächenbereichen mit makroskopischen Fehlstellen (Krater) der beschichteten Magnesiumlegierung AZ31 können um bis zu vier Dekaden niedrigere Widerstände gemessen werden, die auf eine geringe Schutzwirkung im Bereich der Fehlstellen hindeuten.

Diese sind mögliche Orte frühzeitigen Schichtversagens und lokal auftretender, teilweise großflächiger Unterkorrosion und Delamination.

In der Kombination von Korrosionsprüfungen und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie kann daher noch vor dem Auftreten makroskopischer Erscheinungsformen eine Degradation beschichteter Werkstoffe unter dem Einfluss korrosiver Umgebungsbedingungen quantifiziert werden. Insbesondere in Produktentwicklungsprozessen kann dadurch eine effektivere Ergebniskontrolle, statistische Auswertung und eine Qualifizierung beschichteter Oberflächen erfolgen. In den in dieser Arbeit vorgestellten Kurzzeitdegradationsversuchen kann zudem innerhalb eines kurzen Versuchszeitraums eine Aussage zum Initialstadium degradierender Schichten getroffen und Optimierungsprozesse hinsichtlich der Entwicklung defektarmer Schichten sinnvoll unterstützt werden.

5.3.2 Schmelzgeschweißte Mischverbindung

An den Oberflächen beider Vorbehandlungsvarianten der Versuchsreihe 2 ist magnesiumseitig eine Veränderung der Oberflächenzustände infolge der korrosiven Beanspruchung durch die Auslagerung in der Korrosionsprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 zu erkennen, jedoch nicht an der Aluminiumseite der Versuchsbleche der geschweißten Mischverbindung. Die Ausprägungen in Menge und Ausdehnung des Schichtversagens und der Korrosion des Substratwerkstoffs unterscheiden sich aber voneinander.

Die Anzahl und flächenmäßige Ausdehnung des Schichtversagens sowie der folgenden Korrosion des Substratwerkstoffs AZ31 sind bei beiden Vorbehandlungsvarianten deutlich höher als bei den jeweiligen nicht geschweißten, beschichteten Versuchsblechen. Dies belegt eine, schon bei den unbeschichteten Werkstoffen diskutierte, galvanische Elementbildung der unterschiedlich edlen Fügepartner, vgl. Kapitel 5.2.2.

Prinzipiell sind auf der Oberfläche des durch galvanische Elementbildung verstärkt anodisch beanspruchten Magnesiumwerkstoffs in der Mischverbindung ähnliche Erscheinungsformen wie auf der Oberfläche der ungeschweißten, beschichteten Varianten sichtbar, jedoch mit stärkerer Ausprägung des Schichtversagens und des Korrosionsfortschritts.

Die magnesiumseitige Oberfläche des Oxsilan[®]-vorbehandelten, geschweißten Versuchsblechs weist durch die Korrosionsbeanspruchung der Klimaprüfung eine an der Schweißnaht-Anbindungszone beginnende, breite Enthaftungszone am Ritz mit tiefengängigen Lochkorrosionsstellen auf. Lokales Schichtversagen mit Unterkorrosion und stellenweise filiformartige Lackunterwanderung ist abseits des Ritzes ebenfalls erkennbar. An der Oberfläche des mit Gardobond[®]-vorbehandelten Versuchsblechs ist makroskopisch

magnesiumseitig keine ausgeprägt breite Lackunterwanderung am Ritz erkennbar. Vielmehr bilden sich viele kleine, regellos verteilte Stellen mit Korrosionsprodukten, die auf lokal eng begrenztes Schichtversagen und Lochkorrosion hindeuten. Eine Konzentration dieser Orte lokalen Schichtversagens findet sich an der Anbindung des Magnesiumwerkstoffs an die Schweißnaht.

Offensichtlich ist die mit Oxsilan® vorbehandelte Oberfläche an fehlstellenfreien Oberflächenbereichen durch die im Folgenden aufgetragene Beschichtung grundsätzlich flächendeckender geschützt. An vorhandenen Fehlstellen der Beschichtung tritt nun aber stark lokalisiert ein Schichtversagen mit Lochkorrosion am Substrat auf. Das ungünstige Anoden-Kathoden-Verhältnis und die hohe Korrosionstriebskraft des Magnesiumwerkstoffs lässt die Schädigung schnell in die Tiefe und Breite wachsen. Eine zuvor eingebrachte Schädigung bis auf das Substrat, wie der eingebrachte Ritz, beschleunigt die Delamination und Unterkorrosion zusätzlich.

Die mittlere Schichtdicke bei einer Gardobond®-Vorbehandlung ist zwar höher als bei der Oxsilan®-Vorbehandlung, jedoch treten aufgrund einer größeren Streuung lokal deutlich kleinere Minimal-Schichtdicken auf. Es ist daher plausibel, dass die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Auftretens eines Schichtversagens an mehreren Stellen höher ist, als bei einem Oxsilan®-vorbehandelten AZ31-Versuchsblech. Da bei einer Anwesenheit mehrerer Orte mit Schichtversagen aber die Anodenfläche größer und über die Fläche verteilt ist, kann auch die makroskopisch beobachtete, geringere Tiefengängigkeit der Korrosionsstellen erklärt werden. Des Weiteren trat eine Konzentration der Orte lokalen Schichtversagens und daraus resultierende größere Anhäufung von Korrosionsprodukten an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht auf. Eine Betrachtung des korrosiv beanspruchten Oxsilan®-vorbehandelten Versuchsblechs weist auf eine Konzentration des korrosiven Umsatzes im Bereich der größeren Delamination am Ritz hin. Diese reicht bis zur Anbindungszone des Magnesiumwerkstoffs an die Schweißnaht. Daher werden umliegende Bereiche in der Schweißnahtzone möglicherweise weniger stark korrosiv beansprucht.

Bei der Gardobond®-Variante tritt dieser größere Angriff im Bereich des Ritzes nicht auf. Daher bleibt zu vermuten, dass ein Angriff an lokalen Schwachstellen in der Beschichtung im Nahtübergangsbereich auftritt, in dem das in ortsaufgelösten Freien Korrosionspotential-Messungen elektronegativste Potenzial nachgewiesen werden konnte. In diesem Bereich der geschweißten Verbindung sollten daher auch die größte korrosive Triebkraft und eine größere Häufigkeit von Beschichtungsfehler im Bereich der Querschnittsänderung zur Schweißnaht vorliegen.

In der verschärften Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414 traten grundsätzlich ähnliche Merkmale auf wie bei der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415, jedoch mit

einer geringeren Ausprägung. Durch die milderen Umgebungsbedingungen bei der Freibewitterung ist die Schädigung der Oberfläche trotz längerer Expositionszeiten in einem früheren Stadium als bei vergleichbaren Versuchszeiten nach VDA-Prüfblatt 621-415.

Die beschichtete geschweißte Verbindung aus dem Aluminiumwerkstoff AA6016 und dem Magnesiumwerkstoff AZ31 weist je nach Vorbehandlung unterschiedliche Schädigungsmerkmale infolge einer Korrosionsbeanspruchung auf. Beiden gemein ist, dass die Korrosionsercheinungsformen ausschließlich auf der Magnesiumseite zu finden sind, mit gegenüber den ungeschweißten Versuchsblechen verstärkter Ausprägung des Schichtversagens und der Korrosion. Dies ist auf eine galvanische Elementbildung zurückzuführen.

Prinzipiell weist die Gardobond®-vorbehandelte und beschichtete Mischverbindung eine global niedrigere Beständigkeit gegen Korrosion auf als die Oxsilan®-vorbehandelte Mischverbindung. Aufgrund der vielen kleinen Korrosionsstellen ist dieses Degradation- und Korrosionsverhalten aber aufgrund des besseren Anoden- / Kathodenverhältnisses als gutmütiger zu bewerten, als das der Oxsilan®-Variante mit tiefengängiger Lochkorrosion und der Gefahr einer Substrat-Perforation. Anhand begleitend zur vierwöchigen Klimaprüfung durchgeführten Elektrochemischen Impedanzspektroskopie konnte jedoch keine gute langzeitige Schutzwirkung auf dem Gardobond®-vorbehandelten Aluminiumwerkstoff anhand mit fortschreitender Versuchsdauer stark sinkender Gesamtwiderstände bestätigt werden. Zudem konnte eine Anhäufung der Korrosionsprodukte an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht beobachtet werden, an der auch die elektrochemische Schwachstelle der Verbindung und das letztendliche mechanische Versagen auftreten.

Daher ist in Summe der Oxsilan®-Vorbehandlung den Vorzug zu geben, die auch auf der Aluminiumlegierung vergleichbare und in der langzeitigen korrosiven Beanspruchung bessere Ergebnisse erzielte als auf dem Magnesiumwerkstoff. Dennoch ist ein Verbesserungspotenzial hinsichtlich der Fehlstellenvermeidung und möglicherweise Schichtdickenerhöhung vorhanden, um einem stark lokalisierten Schichtversagen entgegenzuwirken.

Das Hauptaugenmerk bei korrosionsschützendem Vorbehandeln und Beschichten liegt bei der geschweißten Verbindung folglich auf der Magnesiumseite bzw. der Anbindungszone der Magnesiumlegierung an die Schweißnaht einer derartigen Mischverbindung. Eine generelle Überprüfung der Anwendbarkeit von Prozesschemikalien auf die Aluminiumwerkstoffe in der Fügeverbindung muss dennoch erfolgen und die Effektivität des Korrosionsschutzes des Schichtsystems sichergestellt werden. Die Vermeidung von Fehlstellen ist insbesondere auf dem Magnesium-Fügepartner anzustreben.

In der Kombination aus

- *makroskopischer Bewertung degradierter, beschichteter Mischverbindungen nach durchgeführter Korrosionsprüfung,*
- *der Untersuchung des Kurzzeitdegradationsverhaltens mittels wiederholender Elektrochemischer Impedanzmessungen an beschichteten Versuchsblechen und*
- *der Auftragung des Freien Korrosionspotenzials aus orts aufgelöster elektrochemischen Messungen unbeschichteter Mischverbindungen*

konnten lokale Korrosionserscheinungsformen und dominante Degradations- und Korrosionsmechanismen wie z. B. Lochkorrosion sowie Delamination an Schichtfehlstellen des beschichteten Magnesiumwerkstoffs AZ31 identifiziert werden.

Insbesondere in Hinblick auf eine Entwicklung für Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen angepasste Prozesschemikalien und Optimierung der Vorbehandlungs- und Lackierprozesse ist dies von großem Interesse.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Zuge des an Bedeutung gewinnenden werkstofflichen Leichtbaus rücken Multimaterialverbunde in den Fokus der Forschung und Entwicklung verschiedener Industriezweige wie Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt. Ein typisches, in der Automobilindustrie eingesetzte Leichtmetall ist Aluminium, das in verschiedenen Legierungen als Guss-, Strangpress-, Walz- oder Schmiedekonstruktion in mannigfaltigen Anwendungen im Bereich Antriebsstrang, Fahrzeugstruktur und Außenhautblech eingesetzt wird. Das in den dichtebezogenen Eigenschaften oftmals für den Leichtbau noch günstigere Magnesium findet sich hauptsächlich als Gusskonstruktion im Bereich für den Endanwender nicht-sichtbarer Unterboden- oder umschäumter bzw. verschalter Innenraumanwendung. Magnesiumknetwerkstoffe finden derzeit noch keine Serienanwendung. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften werden Magnesiumknetwerkstoffe in dünnwandigen, großflächigen Strukturen als Tiefziehbauteile im Bereich der Außenhaut als Hauben und Klappen in Studien projiziert. Die Füge-technologie zwischen verschiedenartigen Werkstoffen innerhalb einer Multimaterialkonstruktion stellt daher eine der Schlüsseltechnologien dar.

Bei einer stofflichen Verbindung dieser zwei deutlich unterschiedlich elektronegativen Werkstoffe – aber auch bei anderen Fügeverbindungen mit elektrisch leitendem Kontakt zwischen den Fügepartnern – werden neue Fragestellungen im Bereich der Korrosionsforschung aufgeworfen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden beide Fügepartner, die Aluminiumknetlegierung AA6016 und die Magnesiumknetlegierung AZ31, sowie die stofflich gefügte Mischverbindung mittels elektrochemischer Methoden und Korrosionsprüfungen hinsichtlich deren Korrosionseigenschaften sowohl mit blanker, unbeschichteter als auch mit korrosionsgeschützter Oberfläche untersucht.

Zum Korrosionsschutz der geschweißten Verbindung wurde ein kataphoretischer Tauchlack industriell appliziert. Großes Augenmerk lag auf der Übertragbarkeit von kommerziell verfügbaren Prozesschemikalien bei der Anwendung einer der Lackierung vorausgehenden chemischen Reinigung und Haftvermittlung auf die Mischverbindung. Es wurden zwei Haftvermittler, einer auf Basis von Silanen (Chemetall Oxsilan[®] 9802) aus einem Sol-Gel-Prozess, einer auf Basis eine Konversionsbehandlung (Chemetall Gardobond[®] X 4729), in zwei Versuchsreihen mit und ohne Zwischentrocknung vor der Lackierung angewendet. Die Anwendung von kommerziell verfügbaren Haftvermittlerschichten auf Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen und insbesondere auf die (stofflich) gefügte Mischverbindung sowie die Charakterisierung der Auswirkungen auf eine nachfolgend aufgebrachte organische Tauchbeschichtung hinsichtlich des Degradations- und Korrosionsverhaltens wurde in dieser Arbeit erstmals mit sowohl elektrochemischen Methoden als auch Korrosionsprüfungen wissenschaftlich dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine auf diesen speziellen Anwendungsfall zugeschnittene Methode mit wiederholender Aufzeichnung von Impedanzspektren erarbeitet, die eine Untersuchung des Kurzzeitdegradationsverhaltens innerhalb eines überschaubaren Zeitrahmens bietet. Die Auswirkungen einer veränderlichen am Versuch teilnehmenden Oberfläche, einer ansteigenden Spannungsamplitude und der Elektrolytkonzentration einer Natriumchlorid-Lösung wurden systematisch untersucht.

Ergebnisse

Generell liegt ein instationär-passives Verhalten der metallisch-blanken Werkstoffe AZ31 und AA6016 vor, mit lokaler Aktivierung an Fehlstellen der Deckschicht. Eine Repassivierungsmöglichkeit beider Werkstoffe im niedrig konzentrierten Natriumchlorid-haltigen Elektrolyten ist möglich, jedoch tritt diese aufgrund des stark transienten Charakters von AZ31 nicht zwangsläufig ein. Des Weiteren werden Fehlstellen in der Deckschicht aufgrund von Zugeigenspannungen aus einer geometrischen Fehlanpassung an die Werkstoffoberfläche begünstigt. Dies zeigt sich auch durch eine Neigung zu deutlich sichtbarer, lokal-tiefengängiger Lochkorrosion. Die elektrochemisch edlere Aluminiumlegierung AA6016 weist eine effektivere Deckschichtbildung auf, was nach erfolgter Korrosionsbeanspruchung anhand einer makroskopisch nahezu korrosionserscheinungsfreien Oberfläche deutlich wird.

Die elektronegtivere Magnesiumlegierung AZ31 stellt in der elektronenleitenden Verbindung unter Anwesenheit ionenleitender Elektrolyte aufgrund galvanischer Elementbildung die sich auflösende Anode, die Aluminiumlegierung AA6016 die geschützte Kathode. Die Oberflächen weisen zu den ungeschweißten Werkstoffen ähnliche Korrosionserscheinungsformen auf, mit einer deutlich verstärkten Korrosion der AZ31-Oberfläche. Die elektrochemische und mechanische Schwachstelle der geschweißten Mischverbindung liegt im Bereich der magnesiumseitigen Anbindung der Schweißnaht vor. Erstmals konnte mithilfe orts aufgelöster elektrochemischer Methoden gezeigt werden, dass an dieser Stelle mit Saumbildung intermetallischer, spröder Phasen das elektronegtivste Potenzial vorliegt. Ohne die Anwesenheit äußerer mechanischer Lasten traten frühe Brüche infolge korrosiver Beanspruchung auf. Bei geschweißten Verbindungen liegen erfahrungsgemäß ohne nachfolgende Wärmebehandlung mechanische Zug-Eigenspannungen in Längs- und Querrichtung zur Schweißnaht vor, die in Überlagerung mit korrosiven Beanspruchungsbedingungen zu einem mechanisch unterstützen Versagen infolge korrosiver Umgebungsbedingungen führen können.

Der organische kataphoretisch aufgetragene Tauchlack weist ohne die Anwesenheit makroskopisch sichtbarer Fehlstellen in der Schicht bei allen ungeschweißten Werkstoff- und Vorbehandlungsvarianten eine gute bis sehr gute Korrosionsschutzwirkung auf. Alle beschichteten Versuchsbleche der Aluminiumlegierung AA6016 blieben auch nach

langzeitiger Korrosionsbeanspruchung makroskopisch frei von Schichtversagen und Korrosionserscheinungen. Fehlstellen, wie die beobachtete Kraterbildung bei der Magnesiumlegierung AZ31 in der ersten Versuchsreihe, können eine lokal stark verringerte Schutzwirkung zur Folge haben. Ergebnis kann ein flächiges Schichtversagen infolge Unterkorrosion im Bereich der Schichtfehler mit Enthftung auf weiten Teilen der Gesamtoberfläche sein. In Abwesenheit makroskopischer Defekte und verbesserter Haftvermittlerwirkung treten infolge einer Korrosionsbeanspruchung nur geringfügiges, lokales Schichtversagen und folgende Lochkorrosion auf. Trotz einer deutlichen Verringerung der Schichtdicken der Varianten der zweiten Versuchsreihe konnte eine ähnlich hohe initiale Schutzwirkung der Schicht erzielt werden. Infolge einer länger andauernden Korrosionsbeanspruchung tritt eine teilweise deutliche Abnahme der Schutzwirkung der Beschichtung des Oxsilan[®]-vorbehandelten AZ31-Werkstoffs bis Faktor 18 auf. Bei lokalen Schichtverletzungen tritt, aufgrund der hohen korrosiven Triebkraft des Magnesiumwerkstoffs, ein lokal begrenzter, tiefengängiger Korrosionsfortschritt bei ungünstigem Anoden- / Kathoden-Verhältnis auf (einzelne Anode gegenüber großer intakter Beschichtungsfläche). Dies kann zur Folge haben, dass es zur tiefengängigen Lochkorrosion kommen kann, die bei dünnwandigen Bauteilen wie z. B. Außenhautblechen innerhalb kürzester Zeit zur Perforation führt. Ein günstigeres Anoden- / Kathoden-Verhältnis und gutmütigeres Korrosionsverhalten wird bei dem beschichteten, Gardobond[®]-vorbehandelten AZ31-Werkstoff erzielt. Hier ist der Degradationsfortschritt und Korrosionsangriff makroskopisch zwar als lokale Erscheinungsform beschreibbar, sie ist jedoch an vielen Orten gleichzeitig zu erkennen (große Anzahl von Anoden gegenüber kleinerer direkt angrenzender intakter Beschichtungsfläche). Der Angriff ist in der Folge auch weniger tiefengängig. Das Gardobond[®]-vorbehandelte Aluminiumsubstrat wies jedoch, insbesondere nach längerer Korrosionsbeanspruchung, eine messtechnisch ermittelte, deutlich reduzierte Schutzwirkung der Beschichtung ohne sichtbare Veränderung der Oberfläche auf. In der Folge ist es plausibel, dass nach längeren Zeiten auch eine makroskopische Korrosion folgen wird, die durch die elektrochemischen Messwerte indiziert wird.

Aufgrund der galvanischen Elementbildung sind an den Oberflächen der beschichteten, geschweißten Mischverbindung Schichtversagen und Korrosionsprodukte lediglich magnesiumseitig erkennbar. In der Erscheinungsform sind diese mit denen der ungeschweißten, beschichteten Werkstoffe vergleichbar, jedoch in deutlich verstärkter Ausprägung auf dem Magnesium-Fügepartner. Je nach Vorbehandlung treten eine Unterkorrosion an Schichtverletzungen, vereinzelt lokales Schichtversagen mit Lochkorrosion und stellenweise filiformartige Unterkorrosion auf (Oxsilan[®]) oder es wurden deutlich verteilte, kleinere Lochkorrosionsstellen infolge Schichtversagen mit Konzentration an der Schweißnaht beobachtet (Gardobond[®]).

Mittels physikochemischer Modellbildung konnten schädigungsrelevante Merkmale wie z. B. abnehmende Porenwiderstände infolge korrosiver Beanspruchung, welche die Durchlässigkeit der Beschichtung gegenüber wässrigen Medien und z. B. gelösten korrosionsförderlichen Agenzien angibt, identifiziert werden. Dabei wurden modifizierte Modelle nach Randles mit ein, zwei oder drei RC-Glieder verwendet, die jeweils Transportvorgänge an Phasengrenzen wie z. B. Werkstoff-Elektrolyt oder an Fehlstellen in der Schicht nachbilden. Einige dieser Phasengrenzen konnten abschließend physikalisch nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es ist aber davon auszugehen, dass an verschiedenartigen Fehlstellen, wie z. B. Poren, weitere Phasengrenzen entstehen und / oder überlagerte Transportvorgänge stattfinden.

Schlussfolgerung

Das Blankkorrosionsverhalten gefügter Mischverbindungen aus unterschiedlich elektronegativen Fügepartnern, wie z. B. Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe, ist durch die galvanische Elementbildung geprägt. Mittels korrosionsschützender Maßnahmen, wie der in dieser Arbeit angewendeten kataphoretischen Tauchlackierung kann ein Elektrolytzutritt an die Substratwerkstoffe vermindert und das Korrosionsverhalten signifikant verbessert werden. Eine Degradation der Beschichtung und Korrosion des Substratwerkstoffs erfolgt über Transportvorgänge einer anwesenden korrosiven Elektrolytlösung durch die porige Beschichtung an die Substratoberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass die auf die Mischverbindung übertragene Haftvermittlung für den Lack einen entscheidenden Einfluss auf das zeitliche Degradations- und Korrosionsverhalten ausübt. Bei beiden Substraten und beiden Vorbehandlungsvarianten stellt sich eine vergleichbar hohe initiale Korrosionsschutzwirkung ein. Durch langfristige korrosive Beanspruchung in wässriger Umgebung sinkt die globale Schutzwirkung der mit Gardobond® X 4729 vorbehandelten, lackierten Substrate jedoch messtechnisch stärker ab als bei den mit Oxsilan® 9802 vorbehandelten. Auf den Oberflächen des beschichteten Aluminiumsubstrats konnten auch nach langer Expositionszeit keine sichtbare Delaminationen oder Korrosionserscheinungen festgestellt werden. Messtechnisch wurde jedoch nach langer korrosiver Einwirkung eine Verschlechterung der Barrierewirkung des mit Gardobond® vorbehandelten Aluminiumsubstrats ermittelt. Die Schädigung des mit Oxsilan® vorbehandelten Magnesiumwerkstoffs ist durch wenige, dafür große Delaminationen und resultierende Korrosionserscheinungen charakterisiert. Das mit Gardobond® vorbehandelte Magnesiumsubstrat zeigte das gutmütigere Schädigungsverhalten vielen kleinen und weniger tiefengängigen Korrosionserscheinungen. Letztendlich ist die Oxsilan®-Vorbehandlung aufgrund der besseren Multimaterialeigenschaften (Aluminium, Magnesium, Stahl) und höherer Barrierewirkung gegen Korrosion auch nach längeren Expositionszeiten zu bevorzugen. Dennoch sollten hinsichtlich einer Minimierung der lokalen Schichtverletzungen und tiefengängiger Lochkorrosion und Verbesserung der Langzeitschutzwirkung eine defektarme Beschichtung

angestrebt, eine erhöhte Lackdicke realisiert und / oder mehrere Lackschichten appliziert werden. Insbesondere der elektrochemisch instationäre Magnesiumwerkstoff weist bei Verletzungen der Schicht durch die zusätzlich erhöhte korrosive Triebkraft durch die Einnahme des verstärkt aufgelösten Fügepartners im Mischverbund hohe Korrosionsfortschrittsraten mit lokaler, tiefengängiger Lochkorrosion, bei ungünstigem Anoden- / Kathoden-Verhältnis auf. Infolgedessen kann Bauteilversagen dünner Strukturen durch Perforation des Substratwerkstoffs auftreten.

Für die Qualifizierung einer Vorbehandlung und Beschichtung derartiger Werkstoffverbunde sind Korrosionsprüfungen, wie z. B. die Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415, eine bewährte, vergleichende Methode mit relativ einfacher Bewertung der Ergebnisse nach Degradations- und Korrosionserscheinungsformen. Insbesondere in Hinblick und eine Quantifizierbarkeit der Korrosionsschutzwirkung und auf ein besseres Verständnis der Schädigungsmechanismen ist eine begleitende Untersuchung mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) sinnvoll und empfehlenswert. Nachteilig sind hier der größere apparative Aufwand und eine erhöhte Interpretationsfreiheit. Ferner wird für eine Ergebnisbewertung eine gute Kenntnis des Anwenders hinsichtlich derartiger Systeme vorausgesetzt. Für eine Vorauswahl möglicher Vorbehandlungs- und Beschichtungsvarianten im Labormaßstab ist die in dieser Arbeit entwickelte Untersuchung der Kurzzeitdegradationseigenschaften mittels sequenziell durchgeführter elektrochemischer Impedanzmessungen sehr gut geeignet. Diese kann vereinfacht anhand der Quantifizierung durch die Auswertung der Gesamtwiderstände mit z. B. Erstellung einer Rangliste im Rahmen von Prozesskontrolle und Produktverifikation erfolgen. Ein besseres Verständnis des Beschichtungs-Substrat-Elektrolyt-Systems hinsichtlich der Anzahl und Wirkung möglicherweise mehrerer Phasenübergänge vom Substratwerkstoff durch die Beschichtung zur Korrosions-elektrolytlösung kann mit erhöhtem interpretatorischem Aufwand mittels physikochemischer Modellbildung erlangt werden. Dieses Wissen kann im Rahmen eines Produktentwicklungsprozesses zur Identifizierung der Initialstadien von makroskopisch noch nicht sichtbarer Degradations- und Korrosionsvorgängen genutzt und für die Bewertung der Schichteigenschaften anhand der Elementgrößen aus der Modellbildung herangezogen werden. Dies kann wesentlich zu einem besseren Verständnis des komplexen Beschichtungs-Werkstoff-Elektrolyt-Systems hinsichtlich einer weiteren Schichtentwicklung beitragen.

Nutzen

Der auf den erzielten Ergebnissen dieser Arbeit basierende Wissensgewinn trägt zu

- einer besseren Bewertbarkeit in elektronenleitenden Kontakt stehender (stofflich gefügter) Aluminium-Magnesium-Mischverbindungen hinsichtlich der galvanischen Elementbildung,
- einer sicheren Anwendung von (kommerziell verfügbaren) Prozesschemikalien zur gemeinsamen chemischen Reinigung, Haftvermittlung und organischen Tauchbeschichtung dieser Mischverbunde,
- einer erhöhten Kompetenz in der Anwendung diverser elektrochemischer Methoden und elektrochemischen Messzellen zur Charakterisierung des Degradations- und Korrosionsverhaltens von Aluminium- und Magnesiumsubstraten in ungeschweißter und stofflich gefügter Mischverbindung sowohl mit und ohne korrosionsschützende organische Beschichtung und
- einem besseren Verständnis des komplexen Beschichtungs-Substrat-Systems unter korrosiven Umgebungsbedingungen durch die Identifizierung, Auswertung und Bewertung systemspezifischer Parameter bei.

Für Anwender aus unterschiedlichen Bereichen der Ingenieurwissenschaften wie z. B. Beschichter, Konstrukteure und Werkstoffhersteller sowie für Anwender des allgemeinen Maschinenbaus, insbesondere aus den Bereichen Automobilbau, Luft- und Raumfahrt, auch losgelöst von der speziellen Betrachtung der Schmelzschweißverbindung können die Ergebnisse

- einen Zugewinn hinsichtlich einer praktikablen Quantifizierung der Korrosionsschutzwirkung im Rahmen einer Produktentwicklung bieten und
- im Rahmen von Entwicklungsprozessen von Vorbehandlungs- und Schichtsystemen eine Hilfestellung bezüglich des Verständnisses der auftretenden Mechanismen und Schädigungsausprägungen geben.

Bildverzeichnis

Bild 1	Phasendiagramm des Zweistoffsystems Aluminium und Magnesium.....	8
Bild 2	Decklackaufbau und typische Schichtdicken im Automobilbau auf Stahlsubstraten [nach 62, 63, 64, 65].....	14
Bild 3	Schematische Dreielektroden-anordnung für elektrochemische Messungen	18
Bild 4	Makroskopische Oberflächenstruktur des gießgewalzten AZ31-Halbzeugs (V = 1:50).....	27
Bild 5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Halbzeugs AZ31, Rissige Oberfläche.....	27
Bild 6	Makroskopische Oberflächenstruktur des gewalzten und texturierten AA6016-Halbzeugs (V = 1:50).....	27
Bild 7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Halbzeugs AA6016, texturierte Oberfläche und sichtbare Walzstruktur.....	27
Bild 8	AA6016, metallografischer Längsschliff, Randbereich, geätzt.....	28
Bild 9	AA6016, metallografischer Längsschliff, Kernbereich, geätzt, Mg ₂ Si- Ausscheidungen.....	28
Bild 10	AZ31, metallografischer Querschliff, Kernbereich, ungeätzt, oxidische Einschlüsse.....	28
Bild 11	AZ31, metallografischer Querschliff, Kernbereich, geätzt, primär erstarrte Körner, Zwillingsbildung.....	28
Bild 12	AZ31, metallografischer Längsschliff, Randbereich, geätzt.....	29
Bild 13	AZ31, metallografischer Längsschliff, Kernbereich, geätzt.....	29
Bild 14	Phasendiagramm des Zweistoffsystems Aluminium und Silizium.....	30
Bild 15	Geschweißte Verbindung im metallografischen Querschliff, Porosität, Saumbildung intermetallischer Phasen an der magnesiumseitigen Anbindung an die Schweißnaht [87].....	30
Bild 16	Geschweißte Verbindung im metallografischen Querschliff Detailaufnahme aus Bild 15, Saumbreite der intermetallischen Phasen bis minimal 50 µm (dunkler Saum im Bild) [87]	30
Bild 17	Fotografische Aufnahme der geschweißten coldArc®-Verbindung, AA6016 / AZ31 / AlSi12, Schweißnahtoberseite.....	31
Bild 18	Fotografische Aufnahme der geschweißten coldArc®-Verbindung, AA6016 / AZ31 / AlSi12, Schweißnahtunterseite.....	31
Bild 19	Schwarzer Belag an der Anbindung der Magnesiumlegierung an die Schweißnaht (V = 1:50)	33
Bild 20	Messdiagramm des phosphathaltigen Belags mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	33

Bild 21	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan [®] 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 4:1)	35
Bild 22	Exemplarische Aufnahme der Krater mittels Rasterelektronenmikroskop, AZ31 KTL V1 Oxsilan [®] 9802.....	35
Bild 23	Exemplarische Aufnahme der Krater mittels konfokaler Lasermikroskopie, AZ31 KTL V1 Oxsilan [®] 9802.....	36
Bild 24	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan [®] 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	36
Bild 25	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs, AZ31 KTL V2 Gardobond [®] X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	36
Bild 26	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan [®] 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	36
Bild 27	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan [®] 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	37
Bild 28	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond [®] X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	37
Bild 29	Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Oxsilan [®] 9802, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	37
Bild 30	Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Gardobond [®] X 4729, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	37
Bild 31	Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Oxsilan [®] 9802, metallografischer Querschliff, exemplarische Darstellung der Schichtdickenverteilung im Bereich des Nahtübergangs	39
Bild 32	Beschichtetes Versuchsblech einer geschweißten Verbindung AA6016 / AZ31 / ALSi12, KTL V2 Gardobond [®] X 4729, metallografischer Querschliff, exemplarische Darstellung der Schichtdickenverteilung auf der unregelmäßigen Oberfläche der Schweißnaht.....	39
Bild 33	Gitterschnittprüfung, Gt 1, Repräsentative Darstellung anhand kraterbehafteter Stellen einer Probe AZ31 KTL V1 Oxsilan [®] 9802.....	40
Bild 34	Gitterschnittprüfung, Gt 0, Repräsentative Darstellung anhand einer Probe AZ31 KTL V2 Gardobond [®] X 4729.....	40
Bild 35	Becherglasanordnung mit Probenhalter	42
Bild 36	Aufsatzmesszelle Gamry PTC1 TM	42
Bild 37	Aufsatzmesszelle ec-Cell, orts aufgelöste Elektrochemie.....	42

Bild 38	Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve und charakteristische, elektrochemische Größen zur Umschreibung des Systemzustands.....	45
Bild 39	Vereinfachtes physikochemisches Modell nach Randles für eine defektfreie Beschichtung.....	48
Bild 40	Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des Modells nach Randles.....	48
Bild 41	Physikochemisches Modell nach Randles mit Diffusionsanteil durch ein Warburg-Element.....	49
Bild 42	Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des mit einem Warburg-Element erweiterten Modells nach Randles.....	49
Bild 43	Erweitertes physikochemisches Modell nach Randles mit zusätzlichem RC-Glied durch eine Beschichtungsfehlstelle.....	49
Bild 44	Schematische Systemantwort im Bode-Diagramm auf Basis des mit einem weiteren RC-Glieds erweiterten Modells nach Randles.....	49
Bild 45	Prüfzyklus der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415 und Zeitpunkt der durchgeführten Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)	51
Bild 46	Schematische Darstellung der Einzelversuchsabfolge der Kurzzeitdegradationsversuche.....	54
Bild 47	Zunahme der Gesamtwiderstände elektrochemischer Impedanzmessungen mit Zunahme der jeweils am Versuch teilnehmenden Oberfläche	58
Bild 48	Gegenüberstellung von zwei Elektrochemischen Impedanz-Messungen mit unterschiedlichen Messzellen bei ähnlicher Versuchsfläche, Bode-Diagramm	58
Bild 49	Sequenzielle Erhöhung der Spannungsamplitude ohne Auswirkung auf die Impedanzantwort des Systems , AA6016 KTL V1 Oxsilan® 9802, mittlere Schichtdicke 23 μm , Bode-Diagramm.....	60
Bild 50	Sequenzielle Erhöhung der Spannungsamplitude mit deutlicher Auswirkung auf die Impedanzantwort des Systems, AZ31 KTL V2 Oxsilan® 9802, mittlere Schichtdicke 16 μm , Bode-Diagramm	60
Bild 51	Betrags- und Phasenverläufe der Impedanz bei Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlich hoher Natriumchlorid-Konzentration, Beschichtete Aluminiumlegierung AA6016 KTL V1 Oxsilan® 9802, Bode-Diagramm	63

Bild 52	Betragsverläufe der Impedanz bei Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlich hoher Natriumchlorid-Konzentration, Darstellung der Spektren eins und zehn, Beschichtete Magnesiumlegierung AZ31 KTL V2 Oxsilan [®] 9802.....	63
Bild 53	Darstellung von acht der zehn Spektren einer elektrochemischen Impedanzmessung einer beschichteten AZ31-Versuchsprobe der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan [®] -Vorbehandlung, deutliches Absinken der Betragskurve und des Gesamtwiderstands ab dem sechsten Spektrum, Schichtperforation und Substratkorrosion der Versuchsprobe	64
Bild 54	Stromdichte-Potenzialkurven, AZ31 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär- passives Verhalten mit Übergang zu aktivem Verhalten in späteren Zyklen.....	66
Bild 55	Stromdichte-Potenzialkurven, AZ31 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär- passives Verhalten ohne dauerhafte Aktivierung der Oberfläche.....	66
Bild 56	Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Bild 54, Aktivierung der Oberfläche ab Zyklus 18, keine Repassivierung.....	66
Bild 57	Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Bild 55, Repassivierung der Oberfläche nach Aktivierung in Zyklus 5	66
Bild 58	Stromdichte-Potenzialkurven, AA6016 unbeschichtet, Zyklus 1 und 20, instationär-passives Verhalten ohne dauerhafte Aktivierung der Oberfläche.....	68
Bild 59	Charakteristische elektrochemische Kennwerte über 20 Zyklen, AZ31 unbeschichtet, vgl. Stromdichte-Potenzialkurve aus Bild 58.....	68
Bild 60	Unbehandelte Werkstoffe, Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ der Spektren zwei und zehn, Versuche mit Probenhalter im Becherglas bzw. direkt am Drahtwerkstoff, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß.....	70
Bild 61	Unbeschichteter Werkstoff AZ31, Darstellung des zweiten und zehnten Spektrums und der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles im Bode-Diagramm	71
Bild 62	Unbeschichteter Werkstoff AA6016, Darstellung des zehnten Spektrums und der Kurvenanpassung nach dem Modell nach Randles im Bode-Diagramm	72

Bild 63	Gemittelttes Freies Korrosionspotenzial E_{Cor} über drei Messreihen, Messung an neun Punkten mit der Aufsatzmesszelle ec-Cell, geschweißte Verbindung, AZ31 / AA6016 / AlSi12, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte.....	74
Bild 64	Gemittelter Gesamtwiderstand $R_{ges\ 0,1Hz}$ über drei Messreihen, Messung an neun Punkten mit der Aufsatzmesszelle ec-Cell, geschweißte Verbindung, AZ31 / AA6016 / AlSi12, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte.....	74
Bild 65	Beschichtete Werkstoffe der Versuchsreihen 1 und 2, Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ der Spektren zwei und zehn, Versuche mit Probenhalter im Becherglas, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß.....	77
Bild 66	KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan®-Vorbehandlung und optisch kraterfreier Oberfläche, Darstellung des sechsten Spektrums und der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles, Bode-Diagramm.....	79
Bild 67	KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan®-Vorbehandlung und kraterbehafteter Oberfläche, Darstellung des sechsten Spektrums und der Kurvenanpassung nach dem erweiterten Modell nach Randles, Bode-Diagramm.....	79
Bild 68	KTL-beschichteter Werkstoff AZ31 der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Darstellung der Spektren zwei, vier und zehn im Bode-Diagramm, zweifach erweitertes Modell nach Randles mit drei RC-Gliedern	80
Bild 69	KTL-beschichteter Werkstoff AA6016 der Versuchsreihe 1 mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Darstellung des zehnten Spektrums im Bode-Diagramm, vereinfachtes Modell nach Randles	82
Bild 70	KTL-beschichteter Werkstoff AA6016 der Versuchsreihe 2 mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Darstellung des zweiten Spektrums im Bode-Diagramm, erweitertes Modell nach Randles.....	82
Bild 71	Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AZ31 KTL V2 Oxsilan® 9802.....	86
Bild 72	Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe nach einer Woche und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AZ31 KTL V2 Gardobond® X 4729.....	86

Bild 73	Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AA6016 KTL V2 Oxsilan® 980287
Bild 74	Betrag und Phase der Impedanz im Bode-Diagramm, Verläufe vor und nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, AA6016 KTL V2 Gardobond® X 4729.....87
Bild 75	Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, links: Ausgangszustand, Mitte: Nach der Klimaprüfung mit lokalen Korrosionserscheinungen, rechts: nach dem Beizen89
Bild 76	Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, links: Ausgangszustand, Mitte: Nach der Klimaprüfung mit Verlaufsspuren, rechts: nach dem Beizen ohne makroskopischen Korrosionsbefund89
Bild 77	Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, links: Ausgangszustand, rechts: Versuchsblech nach einer Woche Korrosionsprüfung nach VDA 621-415, Bruch entlang der Magnesiumanbindung an die Schweißnaht.....90
Bild 78	Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, vergrößerte Aufnahme der Bruchkante, sprödes Versagen ohne äußere mechanische Lastaufbringung nach einer Woche Korrosionsprüfung nach VDA 621-41590
Bild 79	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts unten: Oberfläche mit enthafteter Beschichtung und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 (heller Bereich)91
Bild 80	Detailaufnahme des Versuchsblechs nach der Klimaprüfung, enthaftete Beschichtung und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 im Bereich des Ritzes sowie filiformartige Lackunterwanderungen91
Bild 81	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Korrosionsprodukte entlang des Ritzes, einzelne Stelle mit Lackversagen und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-41592
Bild 82	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Korrosionsprodukte entlang des Ritzes, einzelne Stellen mit Lackversagen und Lochkorrosion des Substrats nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415.....92

Bild 83	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen	92
Bild 84	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen	92
Bild 85	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415 ohne makroskopisch sichtbares Schichtversagen	93
Bild 86	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415	93
Bild 87	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, Detailaufnahme aus Bild 86, magnesiumseitige Delaminierung am Ritz.....	93
Bild 88	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, Detailaufnahme aus Bild 86, filiformartige Lackunterwanderung auf der beschichteten AZ31-Oberfläche.....	94
Bild 89	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, links: Ausgangszustand, rechts: Oberfläche nach der Korrosionsprüfung nach VDA 621-415.....	94
Bild 90	Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, links: Ausgangszustand, rechts: nicht tiefengängige filiformartige Korrosion nach 71 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	96
Bild 91	Unbeschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, links: Ausgangszustand, rechts: geringe, flächenartige Korrosion nach 134 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	96
Bild 92	Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, links: Ausgangszustand, rechts: Nach 105 Tagen verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Bruch entlang der Magnesiumanbindung an die Schweißnaht.....	96

Bild 93	Unbeschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, vergrößerte Aufnahme der Bruchkante, sprödes Versagen ohne äußere mechanische Lastaufbringung nach etwa 105 Tagen verschärfter Freibewitterung.....	96
Bild 94	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	97
Bild 95	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	97
Bild 96	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AZ31, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1).....	97
Bild 97	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V1 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1).....	97
Bild 98	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Oxsilan® 9802, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1).....	98
Bild 99	Beschichtetes Versuchsblech des Werkstoffs AA6016, KTL V2 Gardobond® X 4729, oben: Ausgangszustand, unten: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1).....	98
Bild 100	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Oxsilan® 9802, links: Ausgangszustand, rechts: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	99
Bild 101	Beschichtetes Versuchsblech der geschweißten Verbindung AZ31 / AA6016 / AlSi12, KTL V2 Gardobond® X 4729, links: Ausgangszustand, rechts: Nach verschärfter Freibewitterung nach VDA 621-414, Mitte: Teilausschnittsvergrößerung (V = 2:1)	99
Bild 102	Zusammenhänge zwischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Degradations- und Korrosionseigenschaften	102
Bild 103	Beispielhafte Verknüpfungen von Untersuchungsmethoden und deren Stellenwert in einer Produktentwicklungskette	102

Bild 104	Freies Korrosionspotenzial E_{Cor} der Grundwerkstoffe und des Schweißzusatzwerkstoffs, gemessen in der Becherglasanordnung und mit der Aufsatzmesszelle Gamry PTC1 TM , Endwert nach 60 Minuten Messdauer, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß.....	142
Bild 105	Beschichtete Werkstoffe der Versuchsreihen 1 und 2, Gesamtwiderstände $R_{ges\ 0,1Hz}$ der Spektren 2 und 10, Versuche mit Aufsatzmesszelle Gamry PTC1 TM , Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß.....	143

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Übersicht über die untersuchten Werkstoffe.....	25
Tabelle 2	Ergebnisse der Funken-Emissions-Spektralanalyse (FESA) und Sollwerte gemäß EN 573-3 bzw. DIN 1729	26
Tabelle 3	Optimierte Schweißparameter des energiearmen Lichtbogenverfahrens	31
Tabelle 4	Ausgewählte Oberflächenvorbehandlungsverfahren bzw. -produkte	32
Tabelle 5	Prozessablauf und Prozessmittel der Oberflächenvorbehandlung	33
Tabelle 6	Übersicht über die Versuchsreihen der kataphoretischen Tauchlackierung.....	34
Tabelle 7	Schichtdickenbestimmung der nicht geschweißten Werkstoffe anhand metallografischer Schliffe	38
Tabelle 8	Schichtdickenbestimmung einer geschweißten Werkstoffkombination AA6016 / AZ31 / AlSi12 der Versuchsreihe 2 anhand metallografischer Schliffe	38
Tabelle 9	Übersicht über die Eckdaten der verwendeten Versuchsaufbauten für elektrochemische Untersuchungen	43
Tabelle 10	Übersicht über die Versuchsparameter bei zyklischen potenziodynamischen Polarisationsversuchen	44
Tabelle 11	Übersicht über die Versuchsparameter bei elektrochemischer Impedanzspektroskopie.....	46
Tabelle 12	Versuchszeitraum und -dauer der verschärften Freibewitterung nach VDA-Prüfblatt 621-414.....	52
Tabelle 13	Einfluss einer Singularität in der Beschichtung auf das Messergebnis in Abhängigkeit der am Versuch teilnehmenden Versuchsoberfläche	56
Tabelle 14	Größen der Kurvenanpassung der elektrochemischen Impedanzkurve des zweiten Spektrums einer unbeschichteten AZ31-Probe nach der Kurvenanpassung nach vereinfachtem Modell nach Randles	71
Tabelle 15	Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven des zehnten Spektrums einer unbeschichteten AA6016-Probe nach der Kurvenanpassung nach Randles	72
Tabelle 16	Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AZ31-Legierung der ersten Versuchsreihe mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles vereinfacht und Randles erweitert.....	79
Tabelle 17	Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AZ31-Legierung der zweiten Versuchsreihe mit Oxsilan®-Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles erweitert mit 3 RC-Gliedern	81

Tabelle 18	Größen der Kurvenanpassung elektrochemischer Impedanzkurven, KTL-beschichtete AA6016-Legierung der ersten und zweiten Versuchsreihe mit Oxsilan [®] -Vorbehandlung, Kurvenanpassung nach Randles vereinfacht und erweitert.....	83
Tabelle 19	Übersicht über die für die elektrochemischen Messungen verwendeten Versuchsbleche und die charakteristischen Größen aus der physikochemischen Auswertung, beschichtete Versuchsbleche der Versuchsreihe 2, Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415	85
Tabelle 20	Masseverluste der unbeschichteten Versuchsbleche infolge der Klimaprüfung nach VDA-Prüfblatt 621-415, Differenzwägung	90
Tabelle 21	Schichtdickenbestimmung der nicht geschweißten Werkstoffe mittels Wirbelstromprüfung.....	142

Abkürzungsverzeichnis

%		Prozent
°		Grad
μm		Mikrometer
a		Exponent des Constant Phase Elements (CPE)
AE		Arbeitselektrode
Al		Aluminium
AA6016		Legierungsbezeichnung nach DIN, Aluminiumlegierung mit 0,4 % Magnesium und 1,2 % Silizium
ASTM		American Society for Testing and Materials
ASS		Essigsäure Salzsprühnebelprüfung
ATL		Anodische Tauchlackierung
AZ31		Legierungsbezeichnung nach ASTM, Magnesiumlegierung mit 3 % Aluminium und 1 % Zink
β		Brennerstellung (Drehwinkel)
BE		Bezugselektrode
°C		Grad Celsius, Temperatur
C	[F]	Kapazität in Farad
CASS		Kupferbeschleunigte, essigsäure Salzsprühnebelprüfung
CPE		Constant Phase Element
Cr		Chrom
Cu		Kupfer
ΔE_{Cor}	[mV]	Potenzialdifferenz aus der Messung zweier Freier Korrosionspotenziale
ΔX_{Al}	[mm]	Abstand zur Fügekante
dE/dt	[mV/s]	Potenzialänderungsgeschwindigkeit
DIN		Deutsches Institut für Normung
d_p	[mm]	Schweißdrahtdurchmesser
E	[V]; [mV]	Potenzial
E_A	[mV]	Potenzialwert bei Erreichen der Umkehrstromdichte i_u bei anodischer Werkstoffauflösung
E_{Al}	[V]	Potenzial von Aluminium laut theoretischer Spannungsreihe der Metalle
E_{Cor}	[mV]	Freies Korrosionspotenzial

E_D	[mV]	Durchbruchpotenzial bei passivem Werkstoffverhalten
EDT		Electro Discharge Texturing
EDX		Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$E_{i=0; 1}$	[mV]	Potenzialwert bei der Korrosionsstromdichte $i = 0$ in anodischer Polarisationsrichtung
$E_{i=0; 2}$	[mV]	Potenzialwert bei der Korrosionsstromdichte $i = 0$ in kathodischer Polarisationsrichtung
E_{Mg}	[V]	Potenzial von Magnesium laut theoretischer Spannungsreihe der Metalle
EN		Euronorm
E_{ref}	[mV]	Potenzialwert der Bezugselektrode
ETL		Elektrophoretischer Tauchlack
f	[Hz]	Frequenz
F		Farad, Einheit einer Kapazität
Fe		Eisen
FESA		Funkenemissions-Spektralanalyse
g/m ²		Gramm pro Quadratzentimeter
GE		Gegenelektrode
Gt		Gitterschnitt-Kennwert zur Abschätzung des Widerstandes einer Beschichtung gegen Trennung vom Substrat
GW		Grundwerkstoff
I	[A]; [mA]	Elektrischer Strom
i	[mA/cm ²]	Stromdichte
i_{+50mV}	[mA/cm ²]	Stromdichte bei 50 mV Polarisation in anodische Richtung vom Potenzialwert $E_{i=0; 1}$
IHU		Innenhochdruckumformen
ISO		Internationaler Standard der International Organisation of Standardisation
i_U	[mA/cm ²]	Umkehrstromdichte
j		Imaginäre Zahl (nicht-positive reelle Zahl)
KTL		Kataphoretischer Tauchlack
O		Wärmebehandlungszustand; weichgeglüht und rekristallisiert
pH		pH-Wert, negativer dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität

m		Steigung einer Kurve
Mg		Magnesium
Mn		Mangan
NaCl		Natriumchlorid
NHE		Normalwasserstoffelektrode
Ni		Nickel
NSS		Neutrale Salzsprühnebelprüfung
R	$[\Omega]$	Elektrischer Widerstand
R_{el}	$[\Omega]$	Elektrolytwiderstand
R_{ges}	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	Gesamtwiderstand des Korrosionssystems
RT		Raumtemperatur (18 – 28 °C)
Si		Silizium
SCAB		Korrosionsprüfung des Automobilherstellers Volvo (Simulated Corrosion Atmospheric Breakdown)
$S\text{-}s^n$		Siemens-sekunde hoch Exponent n , Einheit eines Constant Phase Elements
T4		Wärmebehandlungszustand; lösungsgeglüht, abgeschreckt und kalt ausgelagert
Ti		Titan
U	$[\text{V}]; [\text{mV}]$	Elektrische Spannung
V		Vergrößerung
V1		Versuchsreihe 1
V2		Versuchsreihe 2
VDA		Verband der Automobilindustrie
v_d	m/min	Drahtvorschubgeschwindigkeit
v_s	m/min	Schweißgeschwindigkeit
ω	$[\text{Hz}]$	Kreisfrequenz
WEZ		Wärmeeinflusszone
Z		Impedanz
$ Z $	$[\Omega]$	Betrag der Impedanz
Zn		Zink
Zr		Zirkon
ϕ	$[^\circ]$	Phasenwinkel der Impedanz

Literaturverzeichnis

- [1] M.F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design* (Third Edition), Elsevier Butterworth-Heinemann, **2005**, 80
- [2] Peter L., M. Klose, S. Gänzle, *MP Materials Testing*, **2009**, 51, 39
- [3] J. Staeves, *MP Materials Testing*, **2009**, 51, 48
- [4] H. Heyn, *Produktionstechnische Herausforderungen in der Automobilindustrie*, vorgestellt auf dem 11. ifs-Kolloquium, TU Braunschweig, **2007**
- [5] G. Kopp, *Lightweight Design*, **2008**, 1, 36
- [6] W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge, *Materials Science and Engineering*, **2000**, 37
- [7] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium* (2. Auflage), Springer, **2007**, 9
- [8] W. Leittermann, P. Wätzold, K.-H. Zengen, *Motortechnische Zeitschrift MTZ*, **2000**, 3 (Sonderedition)
- [9] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer, **2006**, 204, 432, 467
- [10] A. Lösch, S. Bolender, I. Rogner, H.-P. Vogt, *Automobiltechnische Zeitschrift ATZextra*, **2009**, 11, 84
- [11] M. Stehlin, *Super Light Car*, vorgestellt auf der Transport Research Arena Europe, **2008**, Ljubljana, Slovenien
- [12] E. Schubert, M. Klassen, I. Zerner, G. Walz, G. Sepold, *Journal of Materials Processing Technology*, **2001**, 115, 2
- [13] M. Qian, H. Li, *Welding in the World*, **2008**, 52, 601
- [14] A. Kostka, R.S. Coelho, J. dos Santos, A.R. Pyzalla, *Scripta Materialia*, **2009**, 60, 953
- [15] K.L. Brandenburger, J. Obernolte, *MP Materials Testing*, **2009**, 51, 55
- [16] H.E. Friedrich, *Advanced Engineering Materials*, **2003**, 5, 105
- [17] O.S. Kaiser, H. Eickenbusch, V. Grimm, A. Zweck, *Zukünftige Technologien*, VDI, **2008**, 75
- [18] W. Sobek, *Themenheft Forschung Leichtbau*, Universität Stuttgart, **2007**, 3, 70
- [19] B. Reinhold, *Werkstoffverbunde im Automobilbau – neue Systemlösungen für komplexe Anforderungsprofile*, vorgestellt auf dem 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wiley-VCH Verlag, **2009**, 27
- [20] H. Friedrich, S. Schumann, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **2001**, 10, 6
- [21] A.A. Luo, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **2002**, 54, 42
- [22] R. Stauber, *Werkstoffe und Technologien für den Automobil Leichtbau*, vorgestellt auf dem 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wiley-VCH Verlag, **2009**, 27

-
- [23] A. Fischersworring-Bunk, C. Landerl, A. Fent, J. Wolf, The New BMW Inline Six-cylinder Composite Mg/Al Crankcase, **2005**, 51, vorgestellt auf der 62. IMA Annual World Magnesium Conference, Berlin
- [24] H. Schreckenberger, P. Izquierdo, S.G. Klose, C. Blawert, V. Heitmann, D. Höche, K.U. Kainer, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **2010**, 41, 853
- [25] Braess, Seiffert, Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik (5. Auflage), F. Vieweg & Sohn Verlag, **2007**, 360
- [26] C. Thomy, F. Wagner, F. Vollertsen, A. Wirth, M. Kreimeyer, *Laser Technik Journal*, **2007**, 4, 36
- [27] U. Dilthey, S. Trube, *Schweißtechnische Fertigungsverfahren*, Band 2 (zweite Auflage), VDI Verlag, **1995**, 224
- [28] B.L. Mordike, P. Wiesner, *Fügen von Magnesiumwerkstoffen*, DVS-Verlag, **2005**, 94
- [29] F. Riedel, M. Puschmann, H. Fischer, *Schweißen und Schneiden*, **2010**, 62, 408
- [30] U. Dilthey, A. Brandenburg, G. Träger, H. Haferkamp, M. Niemeyer, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **1999**, 11, 682
- [31] M. Rethmeier, *MIG-Schweißen von Magnesiumlegierungen*, Dissertation, TU Braunschweig, Shaker, **2003**
- [32] N. Yamamoto, J. Liao, S. Watanabe, K. Nakata, *Materials Transactions*, **2009**, 50, 2833
- [33] U. Reisgen, L. Stein, M. Steiners., A. Göttman, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **2010**, 41, 951
- [34] M. Steiners, F. Höcker, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **2007**, 38, 559
- [35] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle* (3. Auflage), Springer, **1990**, 247
- [36] C. Kammer (ed), *Aluminium-Taschenbuch* (15. Auflage), Band 1, Aluminium-Verlag, **1996**, 108, 323
- [37] C. Kammer (ed), *Magnesium Taschenbuch*, Aluminium-Verlag, **2000**, 288, 304, 415
- [38] G. Franke, *Magnesium und Magnesiumlegierungen*, in E. Kunze, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Wiley-VCH Verlag, **2001**, 1548
- [39] C. Leygraf, T.E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, J. Wiley & Sons, **2000**, 252
- [40] T.W. Jelinek, *Oberflächenbehandlung von Aluminium*, E.G Leutze, **1996**, 31
- [41] W. van der Veer, P. de Rijke, M. Oetken, W. Jansen, *Chemkon*, **1996**, 177
- [42] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier Science, **2004**, 113
- [43] M. Bloeck, P. Furrer, *Materials and Corrosion*, **1995**, 46, 622
- [44] G. Siebel, *Korrosion und Oberflächenschutz von Magnesiumlegierungen*, in ‚Werkstoff Magnesium‘, VDI-Verlag, **1938**, 67
- [45] G. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, **2003**, 5, 837

-
- [46] R. Feser, S.G. Klose, *Materials and Corrosion*, **1999**, 50, 470
- [47] R. Rituper, Beizen von Metallen, E. G. Leuze, **1993**, 17-22
- [48] W. Lehnert, G. Drossel, O. Liesenberg, W. Huppatz, M. Paul, S. Friedrich, C. Kammer, Aluminium-Taschenbuch (15. Auflage), Band 2, Aluminium-Verlag, **1996**, 52, 437, 527
- [49] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, **1966**
- [50] M. Straschill, Neuzeitliches Beizen von Metallen, E. G. Leuze, **1962**
- [51] LPW Taschenbuch der Galvanotechnik (11. Auflage), Langbein-Pfanhauser Werke AG, **1965**
- [52] B. Gaida, Technologie der Galvanotechnik (1. Auflage), E. G. Leuze, **1996**
- [53] K. Eppel, Dissertation, TU Darmstadt, Shaker, **2008**, 46
- [54] F. Ostermann, Aluminium - Werkstofftechnik für den Automobilbau, Expert Verlag, **1992**, 52
- [55] S. Schweitzer, *besser lackieren!*, **2007**, 10, 16
- [56] H. Schreckenberger, Dissertation, TU Darmstadt, **2000**, 27
- [57] T. Hack, S. Nixon, F.J. Gammel, Surface Protection of Mg-Alloys for Aerospace Application, **2008**, 4, vorgestellt auf der EUROCORR 2008, Edinburgh, Schottland
- [58] B. Müller, U. Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Vincentz, **2005**, 217
- [59] E. Bardal, Corrosion and Protection, Springer, **2004**, 282
- [60] R. Lambourne, T.A. Strivens, Paint and Surface Coatings – Theory and Practice (2nd Edition), Woodhead Publishing, **1999**, 411
- [61] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, **1999**, 810
- [62] M. Kutz, Handbook of Environmental Degradation of Materials, W. Andrew Publishing, **2005**, 367
- [63] N.N., Lackieren neuester Stand, *Automobil-Produktion*, Verlag Moderne Industrie, **2004**, 3, 70
- [64] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, BASF Handbuch Lackiertechnik, Vincentz Verlag, **2002**, 714
- [65] C. Borchard-Tuch, *Chemie in unserer Zeit*, **2004**, 38, 209
- [66] H.J. Koeppen, H. Schreckenberger, R. Hillert, G. Laudien, Korrosionsschutzkonzepte im Automobilbau am Beispiel der Al-Mg-Hybridheckklappe aus dem 3L-Lupo, **2003**, vorgetragen am Geesthachter Innovations- u. Technologie-Zentrum Workshop 2003
- [67] J. Vogelsang, W. Strunz, *Materials and Corrosion*, **2001**, 52, 462
- [68] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT Coatings Tech*, **2005**, 2, 22

-
- [69] L.G.S. Gray, B.R. Appleman, *Journal of Protective Coatings & Linings*, **2003**, 2, 66
- [70] H. Ochs, Dissertation, Universität Stuttgart, **2003**, 22
- [71] M. O'Donoghue, R. Garrett, V. Datta, P. Roberts, *Coatings & Linings*, **2003**, 9, 36
- [72] J. Sonke, Qualification of Protective Coatings using EIS, **2008**, vorgestellt auf der EUROCORR 2008, Edinburgh, Schottland
- [73] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, Lehrbuch der Lacktechnologie, Vincentz Verlag, **2000**, 128
- [74] R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, Teubner, **1998**, 9
- [75] A. Groysman, Corrosion for Everybody, Springer, **2010**, 193
- [76] L.L. Shreir (ed), R.A. Jarman (ed), G.T. Burstein (ed), Corrosion Volume 2(Third Edition), Butterworth-Heinemann, **2000**, 19:3
- [77] C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, **2007**, 431
- [78] P. Marcus (ed), F. Mansfeld (ed), Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, CRC Press Taylor & Francis, **2006**, 435, 463
- [79] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT Coatings Tech*, **2004**, 8, 46
- [80] N.N., Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Application Note, URL: http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/Basics_Of_%20EIS.pdf, Stand 08.06.2011
- [81] P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, *Electrochimica Acta*, **1996**, 41, 7/8, 1073
- [82] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT Coatings Tech*, **2004**, 10, 88
- [83] A. LeGac, N. LeBozec, D. Thierry, Comparison of the performance of standardized accelerated tests used or in development in the automotive industry, **2010**, vorgestellt auf der EUROCORR 2010, Moskau, Russland
- [84] B. Rendahl; N. LeBozec, Corrosion resistance of automotive materials: from laboratory to field exposures, **2011**, vorgestellt auf der EUROCORR 2011, Stockholm, Schweden
- [85] H. Zhang, K. Müller, H.W. Bergmann, Werkstoffkundliche Untersuchungen zur Heißrissbildung beim Schweißen von Aluminiumlegierungen, erschienen in: Gerd Sepold, Florian Wagner, Jürgen Tobolski (Hrsg.), Kurzzeitmetallurgie, Strahltechnik Band 18, BIAS Verlag, **2002**, 65
- [86] T.V. Padfield, Metallography and Microstructures of Magnesium and Its Alloys, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, **2004**, 801
- [87] AiF-Schlussbericht IGF-Nr. 16018 N, GfKORR Frankfurt, **2011**
- [88] U. Reisgen, S. Olschok, C. Otten, M. Oechsner, T. Troßmann, R. Breining, Einfluss des Zusatzwerkstoffes beim Schweißen der Werkstoffkombination Aluminium-Magnesium mit einem energiearmen Lichtbogen, **2011**, vorgestellt auf der Großen Schweißtechnischen Tagung 2011, Hamburg

-
- [89] J. Pietschmann, Industrielle Pulverbeschichtung: Grundlagen, Anwendungen, Verfahren (3. Auflage), Vieweg und Teubner, **2010**, 268
- [90] N.N., Today's Technology and more... New environmental friendly pre-treatment chemicals, **2009**, vorgetragen auf dem Seminar SIMTech 2009
- [91] M. Walter, Neue chromfreie und phosphatfreie Vorbehandlung von Aluminium im Automobilbereich und Bauwesen, **2011**, vorgetragen auf der GfKORR-Jahrestagung 2001 in Frankfurt am Main
- [92] DFG Schlussbericht GU 770/1-1, DFG Bonn, **2009**
- [93] T. Troßmann, Dissertation, TU Darmstadt, Shaker, **2006**
- [94] J. Grimm, Dissertation, TU Darmstadt, Shaker, **2009**, 78
- [95] W. Huppertz, H. Krajewski, *Werkstoffe und Korrosion*, **1979**, 30, 673
- [96] P.L. Bonora, F. DeFlorian, L. Fedrizzi, *Electrochimica Acta*, **1996**, 41, 1073
- [97] J. Scully, *Journal of the Electrochemical Society*, **1989**, 136, 4, 979
- [98] J. Vogelsang, W. Strunz, *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3817
- [99] G. Meyer, H. Ochs, W. Strunz, J. Vogelsang, *Materials Science Forum*, **1998**, 289-292, 305
- [100] J.E. Randles, *Discussions of the Faraday Society*, **1947**, 1, 11
- [101] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3619
- [102] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, T. Pajkossy, I. Nyikos, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1990**, 285, 103
- [103] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 1473 (vorgestellt auf dem EIS Symposium, Coco Beach, FL, **2004**, 6)
- [104] C.S. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion*, **2001**, 57, 747
- [105] M.E. Orazem (ed), B. Tribollet (ed), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley, **1987**, 444
- [106] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, **1996**, 193

Anhang A Ergänzende Ergebnisdarstellung

Tabelle 21 Schichtdickenbestimmung der nicht geschweißten Werkstoffe mittels Wirbelstromprüfung

Arithmetischer Mittelwert der gemessenen Schichtdicke und Streuung [μm]									
AZ31					AA6016				
Oxilan® 9802	Oxilan® 9802	Gardobond® X 4727			Oxilan® 9802	Oxilan® 9802	Gardobond® X 4727		
KTL V1	KTL V2	KTL V2			KTL V1	KTL V2	KTL V2		
+12	+4	+4			+1	+1	+1		
36	18	19			23	14	14		
-9	-2	-3			-1	-1	-1		

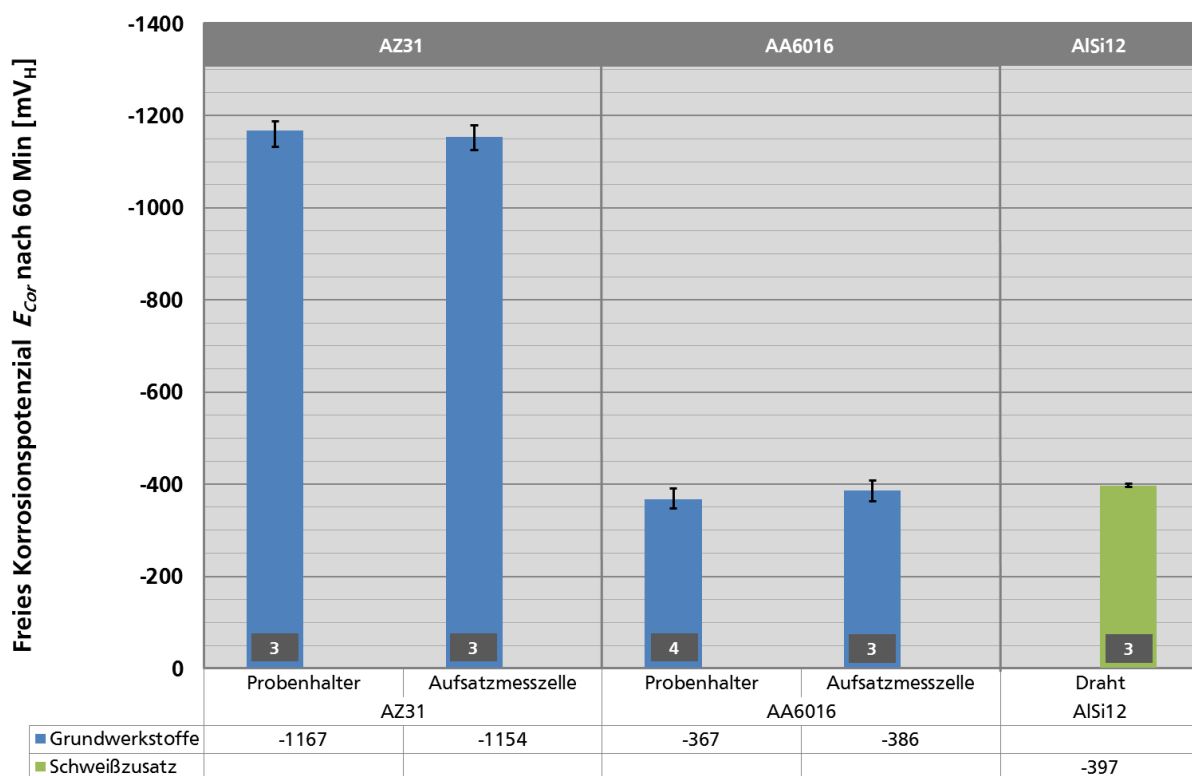


Bild 104 Freies Korrosionspotenzial E_{cor} der Grundwerkstoffe und des Schweißzusatzwerkstoffs, gemessen in der Becherglasanordnung und mit der Aufsatzmesszelle Gamry PTC1™, Endwert nach 60 Minuten Messdauer, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß

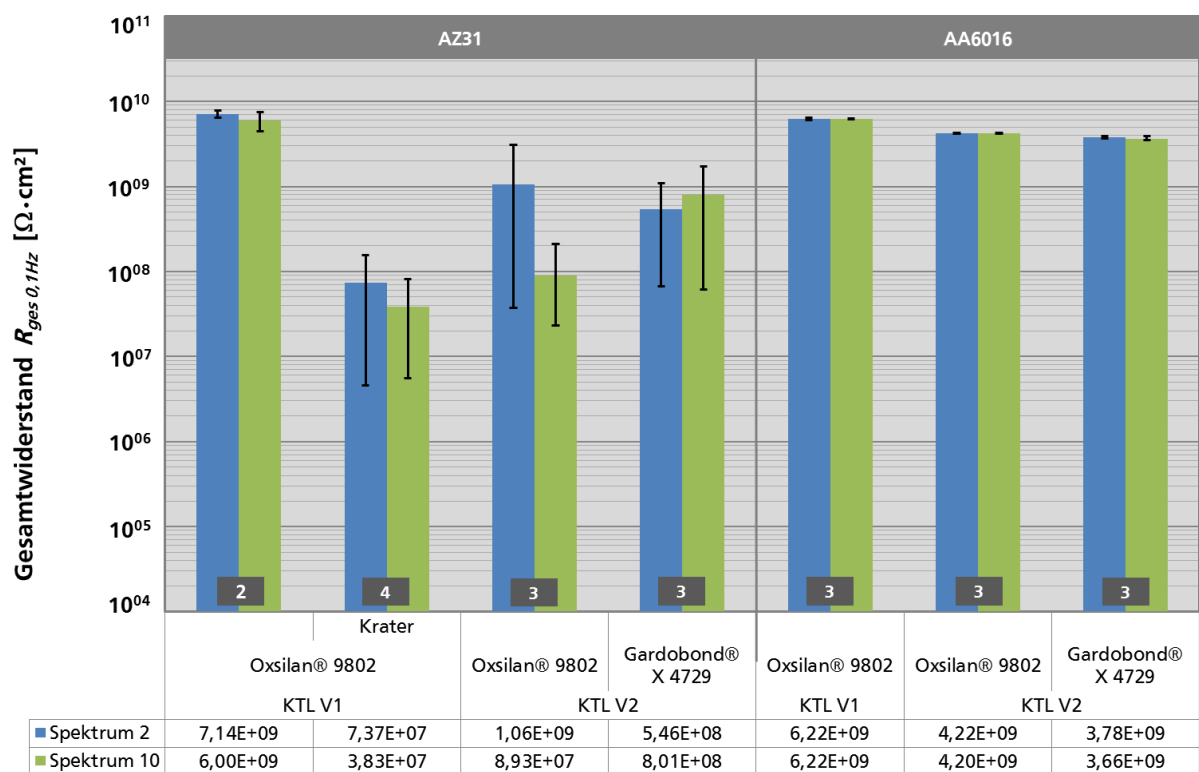


Bild 105 Beschichtete Werkstoffe der Versuchsreihen 1 und 2, Gesamtwiderstände $R_{ges,0,1Hz}$ der Spektren 2 und 10, Versuche mit Aufsatzmesszelle Gamry PTC1TM, Fehlerbalken markieren Maximal- bzw. Minimalwerte, Anzahl der Einzelversuche am Balkenfuß

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Robert Breining
Geburtstag	18.09.1975
Geburtsort	Darmstadt

Ausbildung

11/2005	Diplomarbeit am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der Technischen Universität Darmstadt: „Korrosion von geschweißten Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung“
10/1995 – 09/1996	Studium des Allgemeinen Maschinenbaus, Diplomstudiengang, Technische Universität Darmstadt
10/1997 – 11/2005	
1995	Abitur
1992 – 1995	Gymnasiale Oberstufenschule Bertolt Brecht, Darmstadt

Zivildienst

10/1996 – 10/1997	Integrative Kindertagesstätte der Lebenshilfe für geistig Behinderte, Ortsverein Darmstadt e.V.
-------------------	---

Berufserfahrung

03/2006 – 02/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der Technischen Universität Darmstadt
04/2000 – 08/2000	Praktikum bei der Firma Volkswagen AG, Wolfsburg
07/1995 – 09/1995	Praktikum bei der Firma Carl Schenck AG, Darmstadt

Publikationsliste

R. Breining, T. Troßmann, C. Berger, Vereinfachte Methode zur Bewertung des Umgebungseinflusses auf die Ermüdungsfestigkeit von Stählen, *VDI Konstruktion*, 2011, 6, 68

R. Breining, K. Eppel, T. Troßmann, C. Berger, Stress corrosion behaviour of AZ91 above ambient temperatures, vorgestellt auf der EuroCorr 2008, Nizza, Frankreich

U. Reisgen, S. Olschok, C. Otten, M. Oechsner, T. Troßmann, R. Breining, Einfluss des Zusatzwerkstoffes beim Schweißen der Werkstoffkombination Aluminium-Magnesium mit einem energiearmen Lichtbogen, vorgestellt auf der Großen Schweißtechnischen Tagung 2011, Hamburg

T. Trossmann, R. Breining, J. Denk, C. Berger, Ansatz zur Berücksichtigung der Korrosion auf Werkstoffkennwerte für den Ermüdungsfestigkeitsnachweis, vorgestellt auf der DVM-FKM-Tagung 2010, Darmstadt